

**BESTIMMUNG DER
KINETIK DER CIS-TRANS-ISOMERISIERUNG
FREIER RADIKALE
DURCH MYON-SPIN-ROTATION UND
ELEKTRONENSPINRESONANZ**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

WALTER STRUB

von Läufelfingen BL

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1986

Zentralstelle der Studentenschaft

BESTIMMUNG DER
KINETIK DER CIS-TRANS-ISOMERISIERUNG
FREIER RADIKALE
DURCH MYON-SPIN-ROTATION UND
ELEKTRONENSPINRESONANZ

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

WALTER STRUB

von Läufelfingen BL

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1986

Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinen Eltern,
Christine
und meinem Bruder Ruedi
gewidmet

Herrn Prof.Dr.H.Fischer danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit und seine stete Bereitschaft zur konstruktiven Diskussion. Es ist ausschliesslich sein Verdienst, in mir das Interesse für die physikalische Chemie geweckt zu haben.

Herrn Dr.E.Roduner bin ich aufgrund seines Einsatzes für diese Arbeit ebenfalls zu grossem Dank verpflichtet. Ihm sowie Herrn Dr.P.Burkhard und all unseren ausländischen Gästen danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit und die Hilfe bei den Messungen am SIN.

Im weiteren möchte ich von ganzem Herzen meinen lieben Eltern danken, welche mir diese langdauernde Ausbildung ermöglicht haben. Durch ihre positive Einstellung war es mir möglich, mein Ziel zu erreichen.

Frau I.Verhoolen danke ich für die Unterstützung bei der Ausführung der Zeichnungen.

Zum Schluss danke ich meiner Verlobten Christine Nagel, welche mir in jeder Situation zur Seite stand, für ihre moralische Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit.

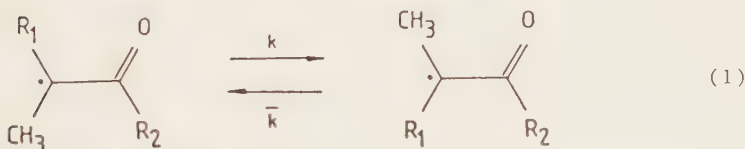
I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1. Einleitung	5
2. Grundlagen der Myon Spin Rotation	10
2.1. Experimentelles Vorgehen	10
2.2. Hochfeldspektrum und Kopplungskonstanten myoniumsubstituierter Radikale	17
2.3. Identifizierung der Radikale und Temperatur- abhängigkeit der Kopplungskonstanten	20
2.4. Austauschphänomene	22
3. Experimentelles	26
3.1. μ SR	26
3.1.1. Apparatur	26
3.1.2. Messbedingungen, Auswerteverfahren und Beispiele	28
3.1.3. Reaktionssysteme und Probenvorbereitung	35
3.1.4. Bestimmung der Arrheniusparameter	37
3.2. ESR-Experiment	38
3.2.1. Apparatur	38
3.2.2. Reaktionssystem und Probenvorbereitung	39
3.2.3. Bestimmung der Arrheniusparameter	40
4. Ergebnisse	41
4.1. α -(Aethoxycarbonyl)-2-propyl-radikal	41
4.2. α -(Aethoxycarbonyl)-äthyl-radikal	53
4.3. 1-Methylacetonyl-radikal	56
4.3.1. μ SR	56
4.3.2. ESR	60

4.4. α -(N,N-Dimethylamido)-äthyl-radikal	67
4.5. 1,1-Dimethylacetyl-radikal	70
5. Quantenchemische Rechnungen	73
5.1. Methoden	73
5.2. Resultate	75
6. Diskussion	81
6.1. Zuordnung der Radikale	81
6.2. Arrheniusparameter	88
6.3. Restlinienbreite	95
7. Zusammenfassung	97
8. Literaturverzeichnis	100

1. E I N L E I T U N G

In der vorliegenden Arbeit wird mittels Myon-Spin-Rotation (μ SR)-[1,2,3] und ESR-Spektroskopie die Temperaturabhängigkeit der cis-trans-Isomerisierung einiger α -carbonyl-, carboxyl- und carbamidyl-substituierter Kohlenstoffradikale



($\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) untersucht.

Diese Radikale sind Allylradikalen ($\text{RHC}^1\text{-CH=C}^3\text{H}_2$) verwandt, in denen das ungepaarte Elektron gleichmässig über das π -System des Kohlenstoffgerüsts delokalisiert ist. Die Delokalisation hat zur Folge, dass die Hyperfeinkopplungskonstanten der α -Protonen an C^1 und C^3 im Allylradikal etwa 13-15G betragen und wesentlich kleiner sind als die des Methylradikals ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $a = 23\text{G}$)[4]. Ihr entspricht auch eine relativ hohe Aktivierungsbarriere der Isomerisierung von $(65.7 \pm 4.2)\text{kJ/Mol}$ für $\text{R} = \text{D}$ [5], $(60.7 \pm 6.3)\text{kJ/Mol}$ für $\text{R} = \text{OCH}_3$ [6] und $(44 \pm 4)\text{kJ/Mol}$ für $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ [7]. Nach Sustmann [5] ist die Allylbarriere nahezu gleich der Delokalisations- oder Resonanzstabilisierungsenergie und etwa gleich der Stabilisierungsenergie, die aus dem Unterschied der Bindungsdissoziationsenergien der primären C-H-Bindung von Propen, Methan oder Propan folgt.

Aufgrund der Aehnlichkeit der π -Systeme zum Allylradikal wird

auch für die Radikale (1) eine Delokalisation des Elektrons über drei π -Zentren erwartet. Dies sollte zu relativ zu Methyl niedrigen Kopplungskonstanten von α -Protonen in $R_1\dot{C}H-CO-R_2$, hohen Isomerisierungsbarrieren und niedrigen Bindungsdissoziationsenergien der CH-Bindung in $R_1CH_2-CO-R_2$ führen. Die bisher hierzu vorliegende Literatur ist widersprüchlich. ESR-Untersuchungen an verschiedenen 2-Alkanonyl-radikalen ($R_1R_2\dot{C}-CO-R_3$) ergaben Barrieren von etwa 38kJ/Mol und eine Spindichte von $\rho^0 \approx +0.21$ am Sauerstoff [8]. Ebenfalls mittels ESR wurde für das α -(Aethoxycarbonyl)-äthyl-radikal ($CH_3\dot{C}H-CO-OC_2H_5$) eine Barriere von (47 ± 2) kJ/Mol [9] bestimmt. Für das symmetrisch substituierte α -(Aethoxycarbonyl)-2-propyl-radikal ($(CH_3)_2\dot{C}-CO-OC_2H_5$) war eine Auswertung wegen dem Auftreten von Effekten höherer Ordnung nicht möglich [9]. Linienverbreiterungen liessen jedoch eine beträchtliche Isomerisierungsbarriere erkennen. Aus den genannten Barrieren für die Isomerisierung schliesst man, dass die Spindelokalisation in Alkoxycarbonyl-substituierten Alkylradikalen grösser als in Alkanoyl-substituierten Alkylradikalen sein sollte. Dagegen ist jedoch die Hyperfeinkopplungskonstante der α -Protonen für $CH_3\dot{C}H-CO-OC_2H_5$ mit 21.46G grösser als die für $\dot{C}H_2-CO-C(CH_3)_3$ (19.7G). Weiterhin wurde bei der Untersuchung der Bindungsdissoziationsenergie durch kinetische Messungen der H-Abstraktion an Aceton durch Iod in der Gasphase, wodurch das Acetonyl-radikal ($\dot{C}H_2-CO-CH_3$) entsteht, eine C-H-Bindungsstärke von 410.2kJ/Mol [10] ermittelt. Dieser Wert stimmt gut mit demjenigen von ~ 406 kJ/Mol überein, welcher durch Kombination von

thermodynamischen Daten eines Ionengleichgewichtes und Elektronenaffinitäten errechnet wurde [11]. Da diese Bindungsstärken gleich derjenigen von Isopropanol ist, folgt hieraus für das Acetonyl-radikal keine Resonanzstabilisierung durch Delokalisation [11]. Die ebenfalls durch H-Abstraktion gemessene Stabilisierungsenergie für das Methyacetyl-radikal ($\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{CH}_3$) ergab nur den kleinen Wert von $(11.3 \pm 7.1) \text{ kJ/Mol}$ [12]. Schliesslich wurden in neueren kinetischen Untersuchungen Dissoziationsenergien von C-C-Bindungen verschiedener Reaktionen des Typs



analysiert [13]. Dabei wurde ein sterischer Effekt durch die Substituenten R_1 und R_2 sowie ein Resonanzeffekt durch die Substituenten X festgestellt [13]. Der zweite Faktor kommt zum Tragen, sofern durch die Reaktion (2) resonanzstabilisierte Radikale erzeugt werden. Durch die Separation der beiden Effekte war es möglich, Stabilisierungsenergien relativ zu $\text{X} = \text{CH}_3$ für verschiedene Radikale zu berechnen. Dabei ergaben sich Werte von $(27 \pm 4) \text{ kJ/Mol}$ für $\text{X} = -\text{CO}-\text{R}_3$ und von $(15 \pm 4) \text{ kJ/Mol}$ für $\text{X} = -\text{CO}-\text{OCH}_3$ [13]. Sie sind zwar grösser als die durch H-Abstraktion ermittelten Stabilisierungsenergien, aber immer noch wesentlich kleiner als die aus ESR-Untersuchungen folgenden Isomerisierungsbarrieren. Weiterhin stimmt die Substitutionsabhängigkeit der Barrieren und der thermochemisch bestimmten Stabilisierungsenergien nicht mit der Reihenfolge der Kopplungskonstanten überein.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, durch eine neue unabhängige Methode weitere kinetische Daten für die cis-trans-Isomerisierung von Radikalen des Typs (1) zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die μ SR-(Myon-Spin-Rotation)-Technik benutzt, bei welcher die nach formaler Addition von Myonium an die α,β -ungesättigten Ausgangsverbindungen ($\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CO}-\text{R}_2$) entstehenden Radikale des Typs $\text{CH}_2\text{Mu}-\dot{\text{C}}\text{R}_1-\text{CO}-\text{R}_2$ beobachtet werden. Diese Methode wurde bereits erfolgreich für die Untersuchung schneller Umlagerungsreaktionen freier Radikale verwandt [14,15]. Dabei wurden, ähnlich wie in der magnetischen Resonanz, Linienverbreiterungen durch chemische Reaktionen ausgewertet, was die Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten ermöglicht. Die Radikale werden im folgenden aufgrund der Stellung der myoniumsubstituierten Methylgruppe am Radikalzentrum gegenüber der Carbonylbindung als cis bzw. trans bezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden als Funktion der Temperatur ermittelt und daraus die Arrheniusparameter berechnet. In einem Fall wird zum Vergleich das zum myoniumsubstituierten Radikal H-Analoge durch ESR-Messungen untersucht. Als Unterstützung für die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den Radikalstrukturen, sowie zum Verständnis der Aktivierungsbarrieren, werden weiterhin verschiedene semiempirische Rechenverfahren eingesetzt.

Im einzelnen werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Myon-Spin-Rotation, sowie die Phänomene erklärt, welche in μ SR-Spektren von Radikalen bei reversiblen Austausch zwischen zwei Konfigurationen auftreten. In Kapitel 3 werden die apparativen Ein-

zelheiten, die Datenanalyseverfahren sowie die Reaktionssysteme vorgestellt. Kapitel 4 enthält die Ergebnisse. In Kapitel 5 wird versucht, die Barrieren durch quantenchemische Rechnungen zu ermitteln, und Kapitel 6 enthält die Zuordnung der Radikale, die Interpretation der Arrheniusparameter sowie die Diskussion.

Ein Teil dieser Arbeit ist bereits veröffentlicht [16,17].

2. GRUNDLAGEN DER MYON SPIN ROTATION

2.1. Experimentelles Vorgehen

Myonen sind Elementarteilchen, welche wie die Elektronen und die Neutrinos zur Gruppe der Leptonen gehören. Die Eigenschaften des positiven Myons (μ^+) sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Positive Myonen werden heute als mikroskopische magnetische Sonden sowohl in der Festkörperphysik als auch in der Chemie eingesetzt [18]. Bei Anwendung der μ SR-Technik wird ein spinpolarisierter Myonenstrahl in der Probe gestoppt. Durch Einfangen von Elektronen werden Myoniumatome ($\text{Mu} = \mu^+e^-$) gebildet. Obwohl die Ruhemasse des Myons nur $\frac{1}{9}$ derjenigen des Protons ist, weichen Bohr'scher Radius und Ionisationspotential von Myonium um weniger als 0,5% von den Werten des H-Atoms ab [19]. Dies lässt seine Betrachtung als leichtes Wasserstoffisotop zu. Bei der Verwendung in der Chemie wird es an ungesättigte Verbindungen addiert und ergibt so ein myoniumsubstituiertes Radikal [19,20]. Derart markierte Radikale lassen sich mit der μ SR-Technik nachweisen und untersuchen, indem die Larmorpräzession des Myonspins in einem transversal zur Polarisationsrichtung angelegten Magnetfeld verfolgt wird [21,22]. Insbesondere führt eine chemische Reaktion zu einer Dämpfung der μ SR-Signale, woraus sich die Geschwindigkeitskonstante ermitteln lässt [23]. Unter den Voraussetzungen, dass das Myon nicht an der Reaktion beteiligt ist [24] und

Tabelle 1 : Eigenschaften des positiven Myons (μ^+)

Masse :	$m_\mu = 105.6595(3) \text{ MeV}/c^2$ $= 206.7686(3) \cdot m_e$ $= 0.1126123(6) \cdot m_p$
Spin :	$I_\mu = \frac{1}{2}$
Lebensdauer :	$\tau_\mu = 2.19713(8) \text{ } \mu\text{s}$
Magnetisches Moment :	$\mu_\mu = 3.183345(3) \cdot \mu_p$
Gyromagnetisches Verhältnis :	$\gamma_\mu/2\pi = 13.55373(10) \text{ kHz/G}$

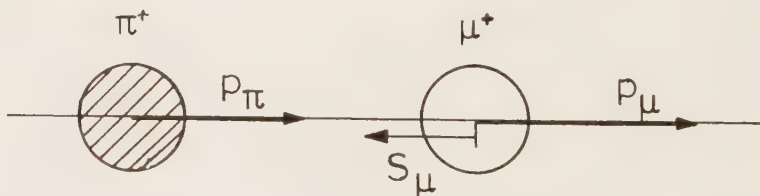
dass auch keine sekundären Isotopieeffekte auftreten [25], gelten die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten auch für die entsprechenden H-analogen Radikale. Mittels μSR beobachtbar sind Reaktionen, welche einerseits innerhalb der Myonlebensdauer ($\tau_\mu = 2.2\mu\text{s}$) merklich ablaufen und andererseits nicht so schnell sind, dass die μSR -Signale als Folge zu starker Dämpfung nicht mehr ausgewertet werden können. Dies ergibt einen Bereich für Geschwindigkeitskonstanten von ca. 10^5 s^{-1} bis ca. $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Eine weitere Einschränkung der μSR -Methode besteht darin, dass im betrachteten System nur eine Radikalreaktion ablaufen darf, da eine integrale Reaktionskonstante gemessen wird. Deshalb musste in dieser Arbeit Polymerisation neben der Isomerisierung als Konkurrenzreaktion ausgeschlossen werden.

Die μSR -Experimente wurden am Schweizerischen Institut für

Nuklearforschung (SIN) in Villigen (AG) durchgeführt. Zur Erzeugung der Myonen werden dort hochenergetische Protonen auf ein Target aus Beryllium oder Graphit geleitet, wobei Pionen entstehen. Die positiven Pionen (π^+) werden durch eine magnetische Optik gesammelt und zerfallen im Flug in einer 8m langen supraleitenden Magnetspule nach einer mittleren Lebensdauer von 26ns nach

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$$

in Myonen und Myonneutrinos. Aufgrund der Erhaltung des Drehimpulses und der negativen Helizität von ν_μ sind im Ruhesystem des Pions die Myonenspins antiparallel zu ihrem Impuls ausgerichtet. Bei einer der Flugrichtung entgegengesetzten Emission ergibt sich ein minimaler Impuls des Myons (p_μ) mit Spinausrichtung in Flugrichtung, bei Zerfall des Pions in Flugrichtung ein maximaler Impuls mit Spinausrichtung entgegengesetzt [26].



Durch Impulsauswahl mittels Ablenkmagneten kann eine Spinpolarisation des resultierenden μ -Strahls von ca. 70% erreicht werden. Die Myonen werden in der zu untersuchenden Probe gestoppt, wobei die Polarisation erhalten bleibt. Beim Zerfall

des Myons ($\tau_\mu = 2.2\mu\text{s}$) wird nach

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$$

ein Positron, ein Elektronneutrino und ein Myonantineutrino erzeugt. Wegen der Paritätsverletzung ergibt sich eine bezüglich des Myonspins anisotrope Verteilung des Positronenimpulses. Die Positronen werden bevorzugt in der momentanen Spinrichtung des Myons emittiert. Die Detektion der Positronen erfolgt mittels Szintillationszählern in verschiedenen Raumrichtungen. Aus der Aufzeichnung der Anzahl Positronen gegen die Zeit folgt eine exponentielle Zerfallskurve, welche durch die Lebensdauer des Myons gegeben ist. Diese wird Histogramm genannt. Falls nun transversal zur Myonpolarisation ein Magnetfeld angelegt wird, so beginnt der Myonspin und damit auch die Verteilung des Positronenimpulses zu präzedieren, was eine periodische Modulation der radioaktiven Zerfallskurve zur Folge hat. In flüssigen Proben ungesättigter Verbindungen findet man in diamagnetischer Umgebung eingebaute Myonen, und Radikale, die zu unterschiedlichen Frequenzen führen. Die allgemeine Form eines Histogramms ist dann

$$N(t) = N_0 \left[B + \exp[-t/\tau_\mu] \left(1 + \sum_i f_i(t) \right) \right] \quad (1)$$

wobei N_0 einen Normierungsfaktor und B einen konstanten Untergrund darstellen. $\sum_i f_i(t)$ beschreibt die Zeitentwicklung der Polarisation, welche für uns von Interesse ist. Sie besteht aus der Summe verschiedener Beiträge der Form

$$f_i(t) = A_i \cdot \exp[-\lambda_i t] \cdot \cos(\omega_i t + \phi_i). \quad (2)$$

Jeder Summand beschreibt ein Präzessionssignal auf einer charakteristischen Frequenz ω_i mit einer Dämpfung λ_i und der Anfangsphase ϕ_i . Die Amplitude A_i ist abhängig von der anfänglich vorhandenen Myonspinpolarisation der Spezies i , dem Raumwinkel zwischen Probe und Zähler und der Verteilung der Myonspins auf die verschiedenen Frequenzen. Daraus folgt, dass die Grösse von A_i auch von den experimentellen Bedingungen abhängt. Die Dämpfungskonstante λ_i wird durch Relaxationsprozesse [27,28] und bei Radikalen zusätzlich durch chemische Reaktionen beeinflusst. Sie kann somit geschrieben werden als

$$\lambda_i = \lambda_{0i} + k_i.$$

Da sich aufgrund der experimentellen Bedingungen immer nur ein Myon in der Probe befindet und deshalb das Substrat in grossem Ueberschuss vorliegt, stellen die Werte für k_i Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen erster oder pseudo-erster Ordnung dar. λ_{0i} entspricht der nicht kinetisch bedingten Dämpfung. Der Phasenwinkel ϕ_i widerspiegelt die Zählergeometrie, d.h. den Winkel zwischen Anfangspolarisation und Positronendetektor. Das erhaltene Zeithistogramm nach (1) liegt in diskreter Form vor.

Bei der Datenanalyse wurde wie folgt vorgegangen, um die Parameter von (2) zu bestimmen: Unter Vernachlässigung der Summanden $f_i(t)$ in (1) aufgrund ihrer schnellen zeitlichen

Änderung lassen sich die Werte für N_0 und B direkt mit der bekannten Lebensdauer τ_μ nach

$$N(t) = N_0 B + N_0 \cdot \exp[-t/\tau_\mu] \quad (3)$$

anpassen. Dies erlaubt dann die Bestimmung von $\sum_i f_i(t)$ aus $N(t)$ nach

$$\sum_i f_i(t) = \frac{N(t)}{N_0} \cdot \exp[t/\tau_\mu] - 1. \quad (4)$$

Durch eine Anpassung an Gleichung (2) würden sich die gesuchten Parameter direkt ergeben, was aber beim Vorliegen mehrerer Frequenzen mit unterschiedlichen Amplituden den Nachteil hat, dass die Güte der Anpassung durch die grossen Signale bestimmt wird [29]. Eine Möglichkeit, diese Probleme zu umgehen, besteht darin, eine Anpassung im Frequenzraum vorzunehmen. Dabei werden die Signale getrennt und können einzeln untersucht werden. Die Information über die verschiedenen Frequenzen werden auf wenige Punkte zusammengefasst [30]. Zu diesem Zweck wird das Histogramm nach Fourier transformiert. Dafür steht eine schnelle Routine (Fast Fourier Transform, FFT) zur Verfügung [31]. Eine gedämpfte Cosinusfunktion (2) hat als Fouriertransformierte $F(n)$ eine Mischung von Lorentz-Absorptions- und Dispersionslinien sowohl im Real- als auch im Imaginärteil:

$$\operatorname{Re}[F(n)] = \frac{A}{2} \frac{\lambda/\tau}{\lambda^2 + \Delta\omega^2} \left[\cos \Phi - e^{-\lambda T} \cdot \cos(\Phi + \Delta\omega T) - \frac{\Delta\omega}{\lambda} \left(\sin \Phi - e^{-\lambda T} \cdot \sin(\Phi + \Delta\omega T) \right) \right] \quad (4)$$

$$\operatorname{Im}[F(n)] = \frac{A}{2} \frac{\lambda/\tau}{\lambda^2 + \Delta\omega^2} \left[\sin \Phi - e^{-\lambda T} \cdot \sin(\Phi + \Delta\omega T) - \frac{\Delta\omega}{\lambda} \left(\cos \Phi - e^{-\lambda T} \cdot \cos(\Phi + \Delta\omega T) \right) \right] \quad (5)$$

mit $\Delta\omega = n\Omega - \omega$.

λ entspricht der Dämpfung des Signals, τ ist die Kanalbreite des Histogramms, T die Länge des transformierten Histogramms und $\Omega = \frac{2\pi}{T}$ die Auflösung des Frequenzspektrums. Die Anwendung von (4) und (5) als Auswertegleichungen wird in Kapitel 3.1.2. gezeigt.

2.2. Hochfeldspektrum und Kopplungskonstanten myoniumsubstituierter Radikale

In myoniumsubstituierten Radikalen ist das ungepaarte Elektron durch Hyperfeinwechselwirkung an das Myon und an zusätzliche Kerne gekoppelt. Daraus ergibt sich der Hamiltonoperator für flüssige Lösungen:

$$\hat{H} = \hbar\omega_e \hat{S}_z - \hbar\omega_\mu \hat{I}_{z\mu} - \hbar\sum_n \omega_n \hat{I}_{zn} + \hbar\omega_0 \hat{S} \hat{I}_\mu + \hbar\sum_n \omega_n \hat{S} \hat{I}_n \quad (6)$$

wobei ω_e , ω_μ und ω_n die Larmorpräzessionsfrequenzen des Elektrons, des Myons und des n-ten Kernspins sind ($\omega_e = 2\pi \cdot 2.80247$ MHz/G für $g = g_e$, $\omega_\mu = 2\pi \cdot 13.5538$ kHz/G und $\omega_n = 2\pi \cdot 4.258$ kHz/G für Protonen). ω_0 und ω_{0n} entsprechen den isotropen Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen und sind ein Mass für die Elektronenspindichten am Ort des Myons und der entsprechenden Kerne. Für Felder, welche so gross sind, dass die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung ω_e viel grösser ist als die Hyperfeinwechselwirkungen ω_0 und ω_{0n} , ist das Elektron-Myon-System von den übrigen Kernen praktisch entkoppelt. Dann lässt sich (6) schreiben als [19]:

$$\hat{H}' = \hbar\omega_e \hat{S}_z - \hbar\omega_\mu \hat{I}_{z\mu} + \hbar\omega_0 \hat{S} \hat{I} \quad (7)$$

Die Lösungen für die Energien der Eigenzustände werden:

$$E_1 = \frac{\hbar}{2}(\omega_e - \omega_\mu + \frac{1}{2}\omega_0) \quad (8a)$$

$$E_2 = -\frac{\hbar}{4} \omega_0 + \frac{\hbar}{2} \left[\omega_0^2 + (\omega_e + \omega_\mu)^2 \right] \frac{1}{2} \quad (8b)$$

$$E_3 = -\frac{\hbar}{4} \omega_0 - \frac{\hbar}{2} \left[\omega_0^2 + (\omega_e + \omega_\mu)^2 \right] \frac{1}{2} \quad (8c)$$

$$E_4 = \frac{\hbar}{2} (-\omega_e + \omega_\mu + \frac{1}{2} \omega_0) \quad (8d)$$

Bei transversal zur Spinpolarisation angelegtem Magnetfeld treten im Histogramm zwei Uebergangsfrequenzen auf [19]:

$$\omega_{h,t} = \frac{1}{2} \omega_0 \pm \frac{1}{2} \left[\omega_0^2 + (\omega_e + \omega_\mu)^2 \right] \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} (\omega_e - \omega_\mu) \quad (9)$$

Die Indizes h und t bezeichnen die Linie mit höherer und tieferer Frequenz. Im hohen Magnetfeld gilt $(\omega_e + \omega_\mu) \gg \omega_0$, womit aus (9)

$$\omega_{h,t} \approx \frac{1}{2} \omega_0 \pm \omega_\mu \quad (10)$$

folgt. Daraus erhält man für die Kopplungskonstante ω_0 :

$$|\omega_0| = |\omega_h| \pm |\omega_t| \quad (11)$$

Für $|\omega_0| < 2\omega_\mu$ ergeben sich zwei Linien, welche gegenüber der Larmorfrequenz des freien Myons um $\pm \frac{1}{2} |\omega_0|$ versetzt sind, wogegen sie für $|\omega_0| > 2\omega_\mu$ um $\pm \omega_\mu$ verschoben gegenüber $\frac{1}{2} |\omega_0|$ erscheinen. Im zweiten Fall ist die Summe der beiden Radikalfrequenzen magnetfeldunabhängig und für positive Kopplungskonstanten besitzt die tiefere Frequenz (ω_t) ein negatives

Vorzeichen. Zur Ermittlung von ω_0 muss dann das positive Vorzeichen in (11) verwendet werden. Um Messwerte von ω_0 mit den Kopplungskonstanten H-analoger Radikale vergleichen zu können, wird im folgenden ein mit dem Verhältnis der magnetischen Momente korrigierter Wert ($A'_\mu = \frac{1}{2\pi} \omega_0 \frac{\mu_p}{\mu_\mu}$) angegeben.

2.3. Identifizierung der Radikale und Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten

Die Identifizierung der Radikale erfolgt aufgrund ihrer Kopplungskonstanten. Bei der Addition des Myoniums an verschiedenen Positionen des Eduktmoleküls werden verschiedene Radikale erzeugt, welche sich in den Kopplungskonstanten unterscheiden. Mit Hilfe bekannter Daten aus einer Vielzahl von Messungen an Olefinen, Dienen und Aromaten können für die Zuordnung die folgenden Regeln verwendet werden [16,32]:

Bei Zimmertemperatur ist für primäre Radikale des Typs $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CHMuR}$ $A'_\mu \geq 100\text{MHz}$, für sekundäre Radikale des Typs $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{HR}$ ergibt sich je nach Substituenten R $50\text{MHz} \leq A'_\mu \leq 98\text{MHz}$ und für tertiäre Radikale des Typs $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{R}_1\text{R}_2$ gilt $80\text{MHz} \leq A'_\mu \leq 90\text{MHz}$.

Generell werden wie bei H-Additionsreaktionen bevorzugt die stabileren Radikale gebildet. Weiter bewirken Radikalstruktur und Substituenten ähnliche Effekte in den Myon-Kopplungskonstanten wie in den Protonenkopplungen der H-analogen Radikalen [16,33].

Bei der Bildung der sekundären Radikale befindet sich das Myonium in β -Position zum Radikalzentrum. Die Kopplungskonstanten A der Protonen in derselben Stellung in den H-analogen Alkyl- und Allylradikalen lassen sich mit der Relation

$$A = A_0 + B \cdot \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (12)$$

beschreiben [34]. Dabei sind A_0 und B Konstanten ($B \gg A_0$) und

$0^\circ \leq \Theta \leq 90^\circ$ bezeichnet den Diederwinkel zwischen der Achse des p-Orbitals des ungepaarten Elektrons und der C_β -H-Bindung. Die Anwendbarkeit dieser Beziehung auf myoniumsubstituierte Radikale wurde in [16] gezeigt. Die beobachtete Kopplungskonstante entspricht einem statistisch gewichteten Mittelwert über Konformationen mit unterschiedlichem Θ . Sie ist abhängig von der Potentialbarriere für die interne Rotation um die C_α - C_β -Bindung, vom reduzierten Trägheitsmoment und der Temperatur. In der Hochtemperaturlimite, beim Vorliegen einer freien Rotation, wird $\langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.5$. Bei tieferer Temperatur sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- 1) Für $45^\circ \leq \Theta \leq 90^\circ$ wird $\cos^2 \Theta$ kleiner als 0.5 und die β -Kopplungskonstante nimmt mit zunehmender Temperatur zu.
- 2) Falls die β -Kopplungskonstante mit zunehmender Temperatur abnimmt, folgt daraus, dass der Diederwinkel in der starren Form $<45^\circ$ sein muss, dass also die Konformation mit der C-Mu-Bindung parallel zum p-Orbital des ungepaarten Elektrons energetisch bevorzugt ist.

2.4. Austauschphänomene

Wie in Kapitel 2.2. gezeigt wurde, erwartet man für jedes Radikal im Frequenzspektrum zwei Linien. Für zwei Isomere mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten ergeben sich demzufolge zwei Linienpaare. Ein schematisches Frequenzspektrum für diese Situation ist in Abbildung 1 gezeigt. Dabei gehören die

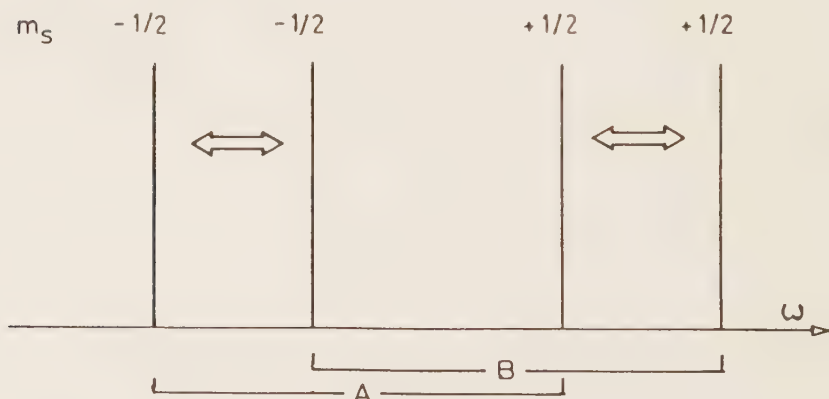


Abbildung 1 : Schematisches Frequenzspektrum für zwei isomere Radikale

mit A, respektive B bezeichneten Signale zu je einer Konformation. Während der Reaktion



ändert sich nur die Kopplungskonstante, nicht aber der Elektronenspin. Dies führt bei gleichem Vorzeichen der Kopplungskonstanten beider Isomeren dazu, dass der Austausch zwischen

den in Abbildung 1 mit einem Doppelpfeil verbundenen Linien stattfindet. Die Effekte eines Austausches auf Linienformen sind für den stationären Fall, wenn die Radikale im chemischen Gleichgewicht vorliegen, in [35] beschrieben. Dabei lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden: Für einen langsamen Austausch wird eine Superposition zweier Einzelspektren beobachtet, welche den beiden Spezies entsprechen. Beim schnellen Austausch ergibt sich ein Spektrum, in dem sich je zwei austauschende Linien in ihrem Schwerpunkt zu einem Signal vereinigt haben. Ausgehend vom langsamen Austausch führt eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten zu einer Linienverbreiterung. Für diesen Fall existieren Standardprogramme [36], welche eine direkte Anpassung und Auswertung der Linienformen erlauben. Nach dem Ueberschreiten des Koaleszenzpunktes wird die resultierende Einzellinie mit zunehmender Geschwindigkeitskonstante schmaler. Bei den μ SR-Experimenten dagegen werden die Radikale nicht im Gleichgewicht gebildet. Durch chemische Reaktionen, welche während der Lebensdauer des Myons ablaufen, ergeben sich charakteristische Linienformeffekte im fouriertransformierten Histogramm. Dieselben Effekte treten in der Fourier-Transform-NMR auf, falls während der Beobachtung des freien Induktionszerfalls eine Veränderung des chemischen Systems stattfindet. Dadurch folgt für μ SR-Experimente dieselbe Auswertung wie für die Untersuchung schneller Reaktionen aus einem Ungleichgewicht mit FT-NMR-Experiment [37]. Nach Ernst findet man, dass die Zeitabhängigkeit der komplexen Quermagnetisierung geschrieben werden

kann als

$$g(t) = g_A(0) \cdot \exp[\Lambda_1 t] + g_B(0) \cdot \exp[\Lambda_2 t] \quad (13)$$

mit

$$\Lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{T_{2B}} + k + \bar{k} + i(\omega_A + \omega_B) \right] \mp \frac{1}{2} w, \\ w = (\Delta^2 + 4k\bar{k})^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

und

$$\Delta = \frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_{2B}} + k - \bar{k} + i(\omega_A - \omega_B). \quad (15)$$

Im folgenden wird die Zeitkonstante für die nicht kinetisch bedingte Relaxation für alle vorkommenden Spezies gleichgesetzt ($T_{2A} = T_{2B} = T_2$). Ausserdem wird langsamer Austausch vorausgesetzt, da die Isomeren stets getrennt beobachtet werden konnten. Mit $|k + \bar{k}| \ll |\omega_A - \omega_B|$ ergibt sich dann aus (13)-(15)

$$g(t) = g_A(0) \cdot \exp[-i\omega_A t] \cdot \exp \left[- \left(\frac{1}{T_2} + k \right) t \right] \\ + g_B(0) \cdot \exp[-i\omega_B t] \cdot \exp \left[- \left(\frac{1}{T_2} + \bar{k} \right) t \right]. \quad (16)$$

Die Anfangsmagnetisierungen $g_A(0)$ und $g_B(0)$ sind nach [37] (Formel 51) proportional den Konzentrationen der entsprechen-

den Isomeren zur Zeit $t=0$. Je nach Beobachtungsrichtung zur Spinpolarisation des Myonstrahls entspricht die Observable dem Real- oder dem Imaginärteil von (16):

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[g(t)] = & g_A(0) \cdot \cos(\omega_A t) \cdot \exp[-(\lambda_0 + k)t] \\ & + g_B(0) \cdot \cos(\omega_B t) \cdot \exp[-(\lambda_0 + \bar{k})t] \end{aligned} \quad (17a)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}[g(t)] = & -g_A(0) \cdot \sin(\omega_A t) \cdot \exp[-(\lambda_0 + k)t] \\ & - g_B(0) \cdot \sin(\omega_B t) \cdot \exp[-(\lambda_0 + \bar{k})t] \end{aligned} \quad (17b)$$

mit $\lambda_0 = \frac{1}{T_2}$.

Mittels einer Fouriertransformation ergeben sich im Frequenzraum zwei getrennte Linien bei $\omega = \omega_A$ und $\omega = \omega_B$, deren Verbreiterung durch die Relaxationszeit T_2 und die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten gegeben ist. In den Spektren werden die Frequenzen ν in MHz angegeben ($\nu = \frac{\omega}{2\pi}$).

3. EXPERIMENTELLES

3.1. μ SR

3.1.1. Apparatur

Das μ SR-Experiment wird mit einer Apparatur durchgeführt, deren Schema in Abbildung 2 dargestellt ist. Sie wird am SIN von mehreren Gruppen verwendet.

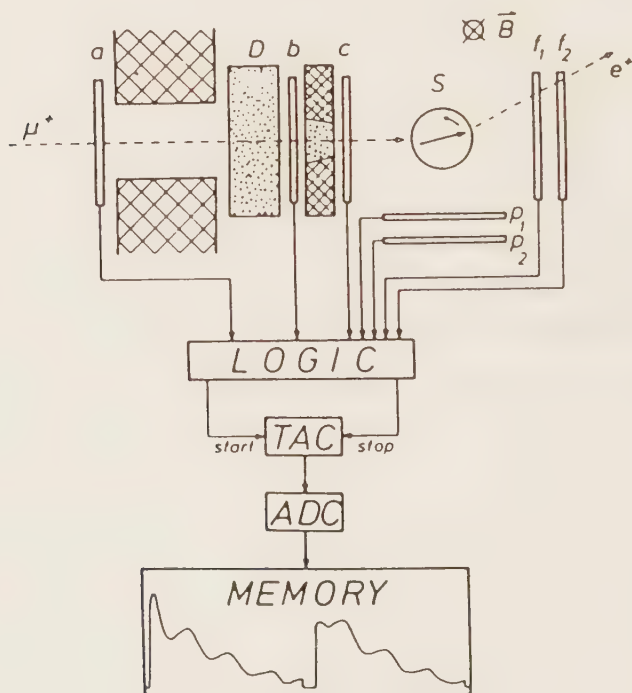


Abbildung 2 : Schematische Darstellung der μ SR-Apparatur

Um die Mehrzahl der Myonen in der Probe stoppen zu können, wird der einfallende Strahl mit Hilfe eines Abschwächers D aus Polyäthylen und einer variablen Wassermenge abgebremst und durch Bleikollimatoren auf weniger als den Probendurchmesser beschnitten, wonach er auf die zu untersuchende Substanz S trifft. Diese ist von Szintillationszählern umgeben, in denen eindurchfliegendes Teilchen Lichtpulse erzeugt. Die nach einer Umwandlung durch Photonenverstärker entstandenen elektrischen Pulse werden der Elektronik zugeführt, wo sie eine spezielle Uhr, den TAC (time to amplitude converter) bedienen. Die Zähler detektieren sowohl eintretende Myonen, als auch den richtungsabhängigen Austritt der zugehörigen Positronen. Das erste Ereignis führt zu einem Start-Signal des TAC und das zweite ergibt ein Stop-Signal, sodass also die individuelle Lebensdauer eines Myons gemessen wird. Dazu ist es notwendig, dass das einfallende Myon und das emittierte Positron einander eindeutig zugeordnet werden können, d.h. es darf sich jeweils nur ein Myon in der Probe aufhalten. Dies wird durch eine elektronische Logik gewährleistet, welche dafür sorgt, dass Ereignisse wie das Eintreffen eines zweiten Myons in der Probe vor dem Austritt des ersten Positrons verworfen werden. Diese Bedingung führt dazu, dass die maximal auswertbare Zahl der Ereignisse pro Zeiteinheit beschränkt wird. Die derart erhaltenen "guten" Ereignisse werden durch vier Detektoren unabhängig in je einer Raumrichtung gezählt und in einem 8K-Analysator in der Form von vier mal 2048 Kanälen à 0.85ns gesammelt. Entsprechend den vier Zählern ergeben sich gleichzeitig ebensoviele Histogramme.

3.1.2. Messbedingungen, Auswerteverfahren und Beispiele

Die kinetischen Experimente wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Das rechtwinklig zur Polarisationsrichtung angelegte Magnetfeld betrug für alle Versuche 2kG und wurde durch zwei Helmholtz-Spulen erzeugt. Durch den Einsatz eines Kryostaten, in welchem die Probe durch einen Strom von Stickstoffgas der gewünschten Temperatur umspült wurde, war es möglich, die Temperatur auf $\pm 0.2\text{K}$ konstant zu halten [38]. Ein P-I-Regler steuerte die Heizspannung durch Vergleich des Istwertes mit der eingestellten Solltemperatur. Die Messungen erfolgten für jede Substanz bei 9-13 verschiedenen Temperaturen, wobei pro Messpunkt $(80-90) \cdot 10^6$ Ereignisse gesammelt wurden, was einer Aufnahmezeit von etwa 6 Stunden entsprach. Die Empfindlichkeit der Zähler wurde für die jeweilige Probenposition vor jeder Messung mit Hilfe der Amplituden der Larmorfrequenz eines CCl_4 -Standards nach

$$P_i = P_{\text{CCl}_4} \cdot \frac{A_i}{A_{\text{CCl}_4}} \quad (18)$$

mit $P_{\text{CCl}_4} = 1$ geeicht [2,39]. Die Histogramme wurden auf Magnetband gespeichert und am Rechenzentrum der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich (ETH-Z) ausgewertet. Zu diesem Zweck stand ein Programmpaket (MINUIT[40]) zur Verfügung, welches am CERN entwickelt wurde und die Anpassung theoretischer Funktionen an experimentelle Daten ermöglicht. Die zwei

angewendeten Routinen bauen auf einem χ^2 -Minimisierungsverfahren auf. Die eine (SIMPLEX) konvergiert gut für Anfangswerte, welche sich relativ weit entfernt vom Minimum befinden [41], die zweite (MIGRAD) ist sehr effizient in der Nähe des Minimums und ermittelt zusätzlich die parabolischen Fehler der Parameter [42]. In einem Unterprogramm wird durch den Benutzer die anzupassende Funktion definiert. Ein weiteres Programm ermöglicht die komplexe Fouriertransformation der Daten vom Zeit- in den Frequenzraum, wobei das Ergebnis sowohl als Intensitätsspektrum, als auch getrennt nach Real- und Imaginärteil erhalten werden kann [30,31].

Als Beispiel für die Auswertung der experimentellen Daten ist in Abbildung 3 ein Histogramm, welches durch den in Strahlrichtung hinter der Probe positionierten Zähler aufgenommen wurde (Vorwärtshistogramm) gezeigt. Man erkennt den Exponentialabfall, welcher durch eine gut sichtbare Oszillation moduliert wird. Diese rührt von Myonen in diamagnetischer Umgebung her. Bei $B = 2\text{kG}$ beträgt deren Frequenz 27.1MHz . Wie im vorangehenden Kapitel bereits erwähnt, ist die elektronische Logik in der Lage, zwei Arten Ereignisse zu unterscheiden: Erstens ein mit dem Strahl in die Apparatur fliegendes Teilchen, welches zu einem Start der Uhr führt und zweitens eine solche Partikel, welche die Probe in einer beliebigen Richtung verlässt und damit die Uhr wieder stoppt. Diese beiden Signale werden dem TAC auf getrennten Wegen zugeführt, wobei das Stoppsignal wegen der unterschiedlichen Kabellänge ungefähr 150ns länger braucht, bis es registriert wird. Diese Methode erlaubt

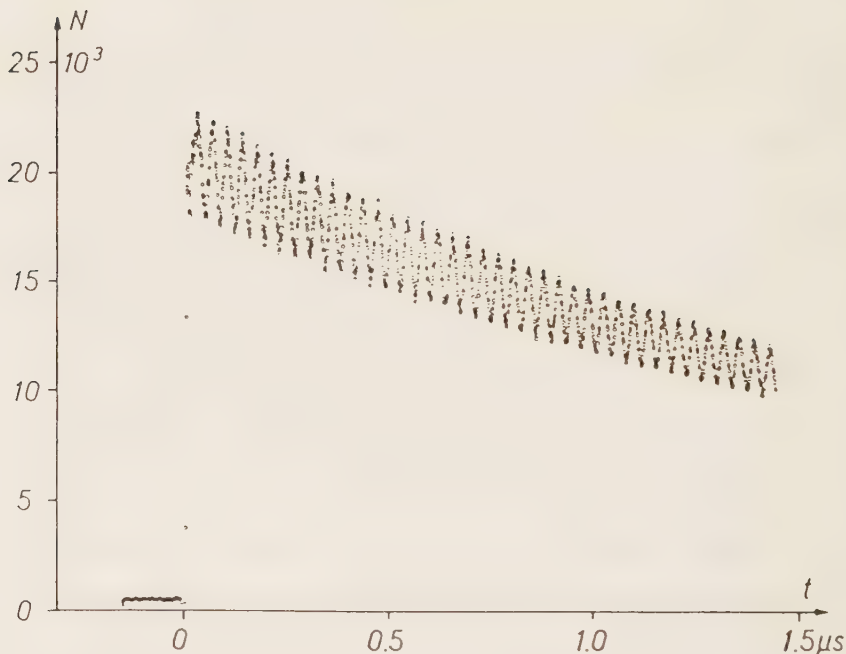


Abbildung 3 : μ SR-Histogramm von Methacrylsäureäthylester bei 2kG (Vorwärtshistogramm)

eine Messung der Untergrundstrahlung während dieser Zeit vor dem Eintreten eines Startereignisses. Durch Vergrössern des Ausschnittes zwischen $t=0.1\mu\text{s}$ und $t=0.4\mu\text{s}$ wird der Kurvenverlauf besser sichtbar (Abbildung 4). In diesem Bild ist zusätzlich zu den experimentellen Datenpunkten eine nach Gleichungen (1) und (2) angepasste Funktion dargestellt. Diese wurde aus Gründen der Uebersichtlichkeit versetzt gezeichnet. Man bemerkt neben der "diamagnetischen" Frequenz die interessierenden Oszillationen, welche von Radikalen herrühren. Diese be-

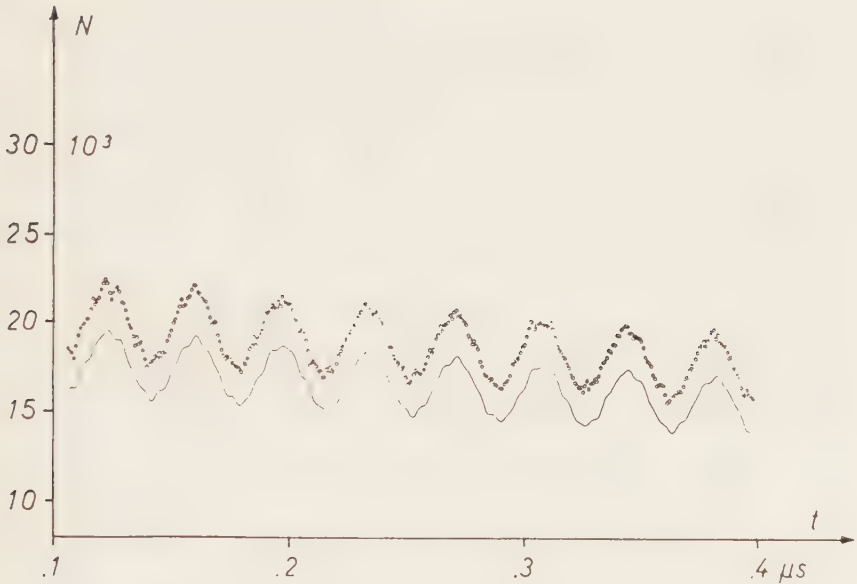


Abbildung 4 : Histogramm aus Abb. 3 im Bereich $0.1\mu s \leq t \leq 0.4\mu s$
mit Anpassfunktion

wirken relativ kleine Schwebungen. Für die nachfolgende Fouriertransformation wurde ein Ausschnitt aus dem Histogramm verwendet, dessen untere Grenze durch den Beginn des exponentiellen Zerfalls gegeben ist. Die obere Grenze entspricht einer Zeit von ca. $1.7\mu s$, da das Signal/Rausch-Verhältnis mit steigender Zeit kleiner wird. Die zu transformierende Histogrammlänge entspricht so ungefähr 1900 Kanälen. Durch Ergänzung mit Nullen bis auf 2048 Kanäle wird eine Erhöhung der scheinbaren Auflösung erreicht. Zusätzlich wurde der Rauschanteil durch eine exponentielle Filterung der Daten mit $\lambda_0' = \frac{2}{3} \cdot 10^6 s^{-1}$ vermindert [11]. Nach der Fouriertransformation

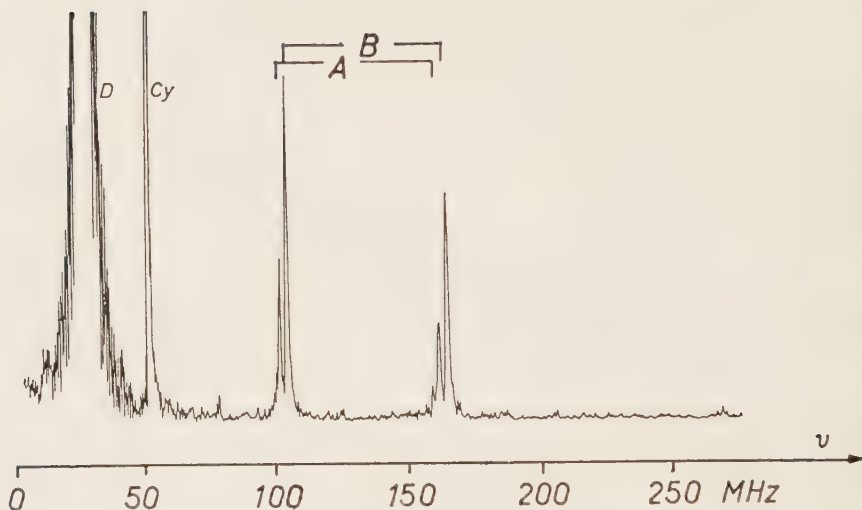


Abbildung 5 : Fourier-Intensitätsspektrum von Methacrylsäure-
äthylester (aus Histogramm in Abb. 3)

des Histogrammes, die in Abbildung 5 dargestellt ist, sind zwei von den Radikalen herrührende Linienpaare (A,B), das "diamagnetische" Signal (D), sowie eine weitere Linie (Cy), welche der Frequenz des Protonenbeschleunigers entspricht, deutlich erkennbar. Für diese Darstellung wurde die Fourier-Intensität gegen die Frequenz aufgetragen, wobei die einzelnen Punkte verbunden wurden. Im folgenden wird nur der Bereich mit den Radikallinien dargestellt. Die Anpassung der theoretischen Linienformfunktionen (4) und (5) wird für die einzelnen Linien vorgenommen. Sie wird gleichzeitig für den Real- und den Imaginärteil aller vier Spektren durchgeführt, wobei festgelegt wird, dass die Polarisationen P_i , die Frequenzen ω_i und

die Dämpfungskonstanten λ_1 gleich seien. Dasselbe gilt auch für die Phase im Real- und Imaginärteil eines Spektrums. Daraus folgt, dass pro Linie sieben Parameter ($P, \omega, \lambda, \phi_{1-4}$) angepasst werden müssen. λ wurde als Mittelwert aus den mit dem Anpassfehler gewichteten λ_1 -Werten der beiden Radikallinien berechnet [43], nachdem die zusätzlich eingeführte Dämpfungskonstante λ'_0 wieder subtrahiert worden war. Um eine graphische Darstellung der Anpassung zu erhalten, wurden die Fourierspektren aller Teleskope mit den Gleichungen (4) und (5) nach

$$\operatorname{Re}[F(n), \phi=0^\circ] = \operatorname{Re}[F(n)] \cdot \cos \phi - \operatorname{Im}[F(n)] \cdot \sin \phi \quad (19)$$

$$\operatorname{Im}[F(n), \phi=0^\circ] = \operatorname{Re}[F(n)] \cdot \sin \phi + \operatorname{Im}[F(n)] \cdot \cos \phi \quad (20)$$

auf $\phi=0^\circ$ reduziert. Daraus wurde durch Aufsummieren aller Spektren und Division durch deren Anzahl ein Mittelwert gebildet. In dieser Darstellung ergibt der Realteil eine reine Absorptionslinie und der Imaginärteil eine reine Dispersionslinie. Ein Beispiel für den ersten Fall ist in Abbildung 6 dargestellt.

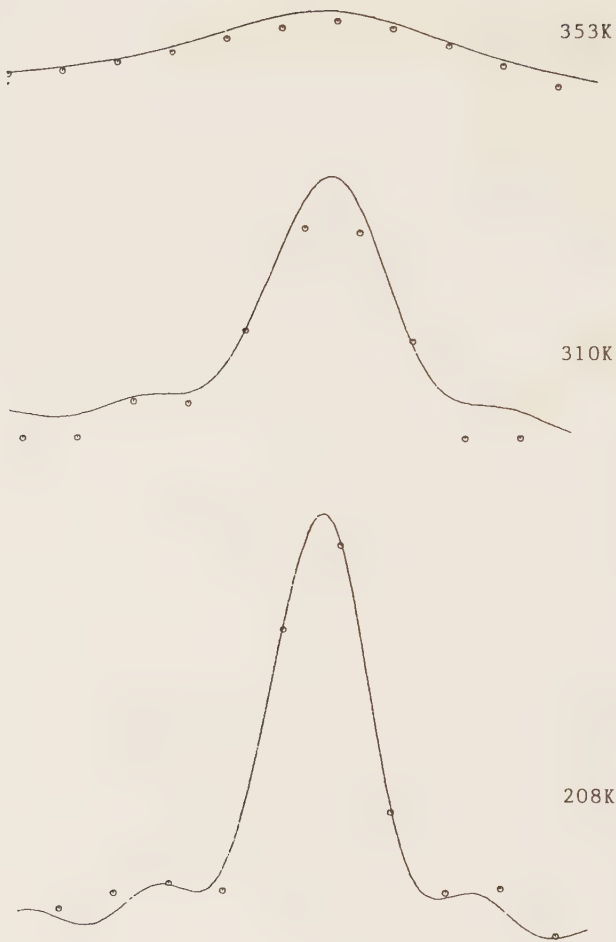
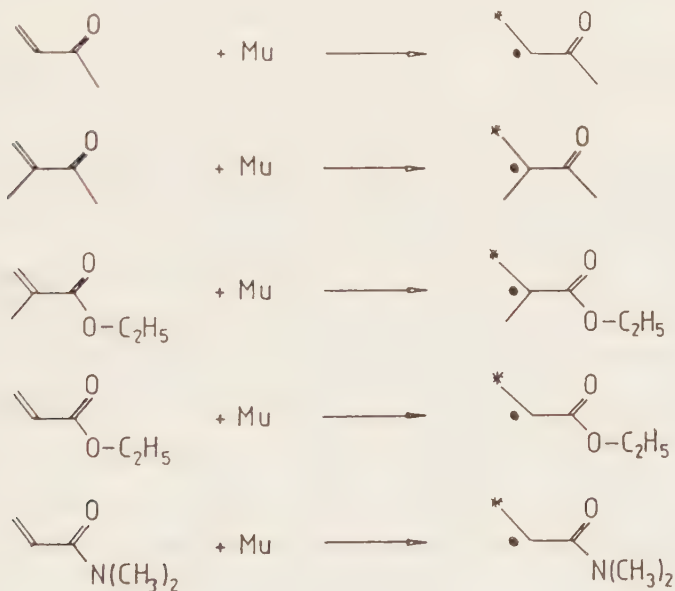


Abbildung 6 : Mittelwert aus 4 Teleskopen des Realteils für $\Phi=0^\circ$ der Linie des Radikals A bei tiefer Frequenz aus Abb. 5. Anpassung nach (4)

3.1.3. Reaktionssysteme und Probenvorbereitung

Die gewünschten myoniumsubstituierten Radikale entstehen bei der Bestrahlung der α,β -ungesättigten Eduktmolekülen mit Myonen. Formal werden sie durch Addition von Myonium am weniger substituierten Ende der C=C-Doppelbindung gebildet:



In den Edukten sind oft die cis- und die trans-Form vertreten. Die Addition des Myoniums verläuft praktisch diffusionskontrolliert [44]. So wurden für Vinylmonomere Additionskonstanten von $\sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen. Es kann damit davon ausgegangen werden, dass diese auch für die beiden Edukt-Formen gleich

gross sind, was zu zwei isomeren Radikalen führt. Mit dieser Voraussetzung geben die $g_A(0)$, bzw. $g_B(0)$ in (16) die Verhältnisse der Isomerenhäufigkeit für die Eduktmoleküle wieder, wodurch sich nach

$$\frac{P_1}{P_2} = \exp[-\Delta G/RT] \quad (21)$$

sowie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (22)$$

aus den Polarisationsverhältnissen auch die Unterschiede in der Enthalpie und der Entropie der Eduktisomeren berechnen lassen.

Die Verbindungen wurden als reine Flüssigkeiten eingesetzt. Zur Ueberprüfung der Konzentrationsunabhängigkeit wurde eine Probe mit Methacrylsäureäthylester/Isobuttersäureäthylester im Verhältnis 1:1 hergestellt.

Die Ausgangssubstanzen Methacrylsäureäthylester (purum), Acrylsäureäthylester (purum), N,N-Dimethylacrylamid (purum), Isobuttersäure (purum) und Methylvinylketon (puriss.) waren alle käuflich erhältlich (FLUKA). Sie wurden destilliert, um Stabilisatoren zu entfernen, und durch jeweils drei Gefrier-Tau-Zyklen an einer Hochvakuumpumpe von gelöstem Sauerstoff befreit. Anschliessend wurden sie in Glaskugeln von 35mm Durchmesser abgeschmolzen. Vor der Messung wurden sie während 30 Minuten bei der Messtemperatur aufbewahrt um Linienbreiteneffekte aufgrund von Temperaturinhomogenitäten zu reduzieren [38].

3.1.4. Bestimmung der Arrheniusparameter

Eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktion ist nur möglich, falls die Restlinienbreite λ_0 im gesamten Bereich konstant, d.h. temperaturunabhängig sind. Mit dieser Annahme folgt als Arrheniusgleichung

$$\lambda = \lambda_0 + A \cdot \exp[-E_a/RT] \quad (23)$$

Die Bestimmung der gesuchten Parameter (λ_0, A, E_a) erfolgte mit einem Programm für nichtlineare Regression gewichteter Werte (CURFIT[43]), wobei aufgrund der Annahme parabolischer χ^2 -Hyperflächen im Bereich des Minimums symmetrische Fehlerschranken angegeben werden. Diese sind nur sinnvoll, solange keine Korrelation zwischen den zu bestimmenden Parametern vorliegt, was aber in unserem Fall nicht von vorneherein ausgeschlossen werden kann. Deshalb wurde die Fehleranalyse zusätzlich durch ein Programm vorgenommen, welches die effektive Form der χ^2 -Hyperfläche berücksichtigt. Diese Routine sucht ausgehend von $\chi_{\min}^2$ iterativ für jeden Parameter in beiden Richtungen die Stelle, für welche $\chi^2 = \chi_{\min}^2 + 1$ beträgt, was einer Standardabweichung entspricht, wobei die restlichen Parameter frei variierbar gelassen werden. Dieses Vorgehen führt in der Regel zu unsymmetrischen Fehlern. Im folgenden werden nur diese angegeben.

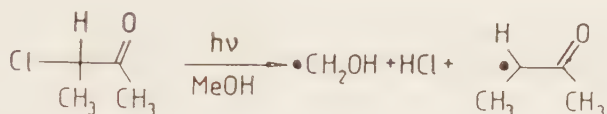
3.2. ESR-Experiment

3.2.1 Apparatur

Die für die ESR-Untersuchungen verwendete Apparatur umfasst ein Bruker ER 100-Spektrometer, in dessen Resonanzhohlraum sich eine Durchflusszelle von 0.4mm Dicke befand. Zur photolytischen Erzeugung der Radikale wurde das Licht einer 1kW-Hg-Xe-Kurzbogenlampe (Hanovia 977-B1) durch eine Ni-Co-Sulfat-Filterlösung [45,46] auf einen Wellenlängenbereich von $225\text{nm} < \lambda < 340\text{nm}$ eingeschränkt und über ein Spiegel- und Linsensystem auf die Probe gelenkt. Dadurch erreichte man eine intensive Bestrahlung der zu untersuchenden Lösung, welche mit regulierbarer Geschwindigkeit durch die Messzelle gepresst wurde [47], um eine Verarmung an Eduktsubstanz zu vermeiden. Die Proben-temperatur, welche mit einem Thermoelement in der Messküvette bestimmt wurde, liess sich durch Aenderung der Temperatur eines in den die Zelle umgebenden Dewar geleiteten Stickstoffstromes im gewünschten Bereich variieren. Die ESR-Spektren wurden bei 100kHz Feldmodulation aufgenommen. Die Bestimmung des g-Faktors erfolgte relativ zu demjenigen des Methylolradikals ($\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$; $g = 2.00333$ [45,46]). Die Zuordnung der Linien in den ESR-Spektren erfolgte nach den üblichen Regeln dieser Spektroskopie [35], sowie durch Vergleich mit bekannten Radikalen [4]. Die Aufspaltungsparameter sind in mT (1mT = 10Gauss) angegeben.

3.2.2. Reaktionssystem und Probenvorbereitung

Das gewünschte Radikal wurde durch photolytische Chlorelimination aus α -Chlorketon erzeugt.



Das als Edukt verwendete 3-Chlor-2-butanon, sowie Methanol wurden in der reinst verfügbaren Form bei der Firma FLUKA (Buchs SG) bezogen. Das Edukt wurde vor seiner Verwendung durch eine Vakuumdestillation gereinigt und die angesetzte Lösung (20% α -Chlorketon in Methanol) vor der Messung während 20 Minuten mit Helium gespült, um gelösten Sauerstoff zu eliminieren. Die Aufnahmebedingungen wurden wie folgt eingestellt: Die Modulationsamplitude betrug 32mG und die Abschwächung 23db, was einer Leistung von 1mW entspricht. Die Aufnahmezeit betrug für alle Spektren 16 Minuten.

3.2.3. Bestimmung der Arrheniusparameter

Für die beiden isomeren Radikale erwartet man für alle Protonen leicht unterschiedliche Kopplungskonstanten. Aus diesem Grunde werden für die Isomerisierungsreaktion temperaturabhängige Linienbreiteneffekte erwartet. Ein Computerprogramm (ESREXN[36]) erlaubt die Anpassung der Linienformen, indem das experimentelle Spektrum simuliert wird. Diese Simulation wird durch verschiedene Eingabeparameter, wie z.B. auch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen beeinflusst. Die Arrheniusparameter ergeben sich direkt aus einer linearen Anpassung bei der Auftragung von $\log(k/s^{-1})$ gegen $1/T$.

4. ERGEBNISSE

4.1. α -(Aethoxycarbonyl)-2-propyl-radikal

Das beim Einsatz von Methacrylsäureäthylester beobachtete μ SR-Fourier-Intensitätsspektrum ist in Abbildung 7 für drei verschiedene Temperaturen dargestellt. Im ganzen Temperaturbereich sind zwei Linienpaare beobachtbar, welche zwei verschiedenen myoniumsubstituierten Radikalen entsprechen. Das Radikal mit der grösseren Kopplungskonstante (Radikal B) tritt bei allen Temperaturen stärker in Erscheinung. Bei zunehmender Temperatur ist neben der Verbreiterung der Linien und der damit verbundenen Abnahme der Intensitäten eine Linienverschiebung nach tieferen Frequenzen, d.h. eine Abnahme der Kopplungskonstanten feststellbar. Bei 273K betragen die Kopplungskonstanten 88.30MHz und 86.36MHz. Sie entsprechen nach Kapitel 2.3. damit wahrscheinlich durch Mu-Addition gebildeten sekundären Radikalen, und ihre Differenz deutet auf das Vorliegen von zwei geometrischen Isomeren hin. Die Zuordnung der Isomeren wird in Kapitel 6.1. diskutiert.

Die sieben Anpassparameter ν, λ, P und Φ_{1-4} sind in Tabelle 2 für das Radikal A für alle Messtemperaturen aufgeführt. Die Indizes h und t bezeichnen jeweils die Linie mit höherer und tieferer Frequenz. Zusätzlich enthält die Aufstellung die Werte für A'_μ , sowie den gewichteten Durchschnitt der Dämpfungskonstanten λ . In Klammern sind Fehler in Einheiten der letzten angegebenen Stelle des Messwertes aufgeführt.

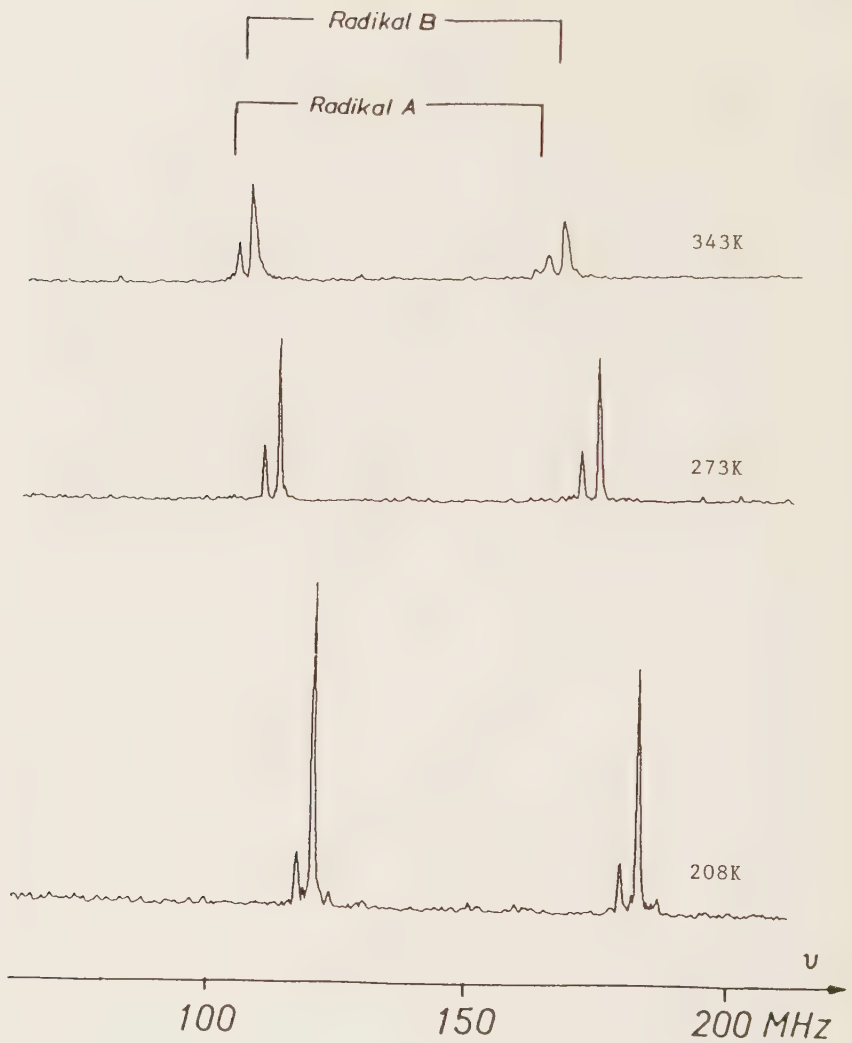


Abbildung 7 : Fourier-Intensitätsspektrum von

$\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{CH}_3\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$ bei 2kG

Tabelle 2 : Messdaten für das Radikal $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (Radikal A)

T [K]	ν_h [MHz]	ν_t [MHz]	$A_{\mu}^{\dagger}$ [MHz]	$\lambda_h^{\dagger}$ [10^6s^{-1}]	$\lambda_t^{\dagger}$ [10^6s^{-1}]	λ [10^6s^{-1}]
208	176.86(2)	115.82(1)	91.94(1)	0.67(14)	0.28(21)	0.46(12)
232	173.44(1)	111.94(1)	89.65(1)	0.47(25)	0.55(21)	0.48(17)
250	170.52(2)	109.53(2)	87.97(1)	0.21(27)	0.65(23)	0.52(18)
273	168.03(1)	106.94(2)	86.36(2)	0.63(20)	0.66(16)	0.65(13)
293	165.04(3)	105.23(3)	85.22(2)	0.50(44)	0.68(43)	0.64(31)
310	163.72(3)	103.65(2)	83.99(2)	0.75(52)	1.17(48)	1.06(35)
323	161.81(5)	102.03(4)	82.88(3)	1.96(63)	1.33(58)	1.49(48)
331	159.56(7)	100.47(6)	81.68(4)	1.76(59)	2.35(62)	1.97(52)
343	158.73(1)	99.39(8)	81.08(7)	2.59(81)	2.94(87)	2.70(63)
353	158.42(12)	98.75(10)	80.79(8)	4.18(95)	5.36(102)	4.45(72)

Tabelle 2 : (Fortsetzung)

T [K]	P _h	ϕ_{1h}	ϕ_{2h}	ϕ_{3h}	ϕ_{4h}	P _t	ϕ_{1t}	ϕ_{2t}	ϕ_{3t}	ϕ_{4t}
208	.030(5)	5.98(7)	0.64(6)	3.14(9)	2.13(9)	.034(7)	0.81(7)	1.66(6)	2.96(6)	5.37(6)
232	.029(7)	0.31(4)	4.59(7)	3.38(6)	1.73(9)	.031(6)	0.15(9)	2.86(8)	3.57(7)	4.76(9)
250	.014(2)	0.61(4)	5.88(5)	3.70(5)	1.94(5)	.025(4)	5.92(2)	1.68(4)	3.19(4)	4.23(2)
273	.049(9)	5.72(9)	4.35(7)	3.36(6)	2.26(8)	.049(4)	5.87(6)	2.12(4)	3.26(9)	4.15(7)
293	.018(8)	0.73(12)	4.09(9)	3.20(6)	1.62(9)	.028(13)	5.40(5)	2.04(5)	3.72(5)	4.58(5)
310	.020(3)	0.27(6)	4.71(7)	3.44(7)	1.24(6)	.034(3)	5.12(6)	1.95(9)	3.95(8)	4.64(8)
323	.030(5)	5.00(14)	4.87(8)	3.44(9)	0.72(11)	.029(4)	5.04(6)	2.64(2)	3.41(9)	4.69(11)
331	.033(4)	5.97(2)	4.80(8)	3.28(9)	2.31(3)	.052(4)	5.98(6)	2.98(9)	3.27(10)	5.74(1)
343	.034(4)	5.85(9)	4.16(7)	3.45(2)	2.03(8)	.042(7)	5.38(4)	2.04(9)	3.15(8)	5.10(10)
353	.025(3)	5.28(11)	4.58(10)	3.35(9)	1.08(10)	.089(11)	5.83(7)	2.14(8)	3.51(10)	4.98(9)

Die Nummerierung der Phasenwinkel, welche im Bogenmass angegeben sind, erfolgte für beide Frequenzen in der Drehrichtung der Myon-Larmor-Präzession, wobei ϕ_1 dem Vorwärtsteleskop entspricht. Die Phasenänderungen für die beiden Linien verlaufen in entgegengesetzten Richtungen, was den verschiedenen Drehsinn der beiden Präzessionen des Radikals anzeigt (siehe Kapitel 2.2.). Abweichungen von den theoretischen Werten ($0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$) ergeben sich einerseits durch nicht exakt orthogonale Zählergeometrie und nicht exakt zentrierte Probe und andererseits durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung des Zeitnullpunktes auf eine Kanalbreite, d.h. 0.8ns. Dies führt im Rahmen der bestimmten Frequenzen zu einer Unsicherheit von 0.5-1.0Rad. Die Polarisationen zeigen durchwegs grössere Werte für die Linie bei tiefer Frequenz, was wegen der experimentellen Zeitauflösung auch erwartet wird [33]. Im folgenden werden jeweils nur noch die Werte für die Kopplungskonstanten und die Dämpfung aufgeführt und diskutiert. Diese sind für beide Radikale in Tabelle 3 zusammengestellt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten ist ersichtlich, dass der Diederwinkel Θ zwischen der C-Mu-Bindung und dem p-Orbital am $C_\alpha > 45^\circ$ sein muss (siehe Kapitel 2.3.). Diese Feststellung gilt, wie Abbildung 8 zeigt auch für die übrigen beobachteten Radikale.

Für beide durch Addition von Myonium an Methacrylsäureäthylester entstehenden Radikale ist mit zunehmender Temperatur eine Linienverbreiterung feststellbar (Tabelle 3, Abbildung 9).

Tabelle 3 : Kopplungskonstanten und Dämpfungskonstanten für
die Isomeren des Radikals $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

T [K]	Radikal B		Radikal A	
	A'_μ [MHz]	λ [10^6s^{-1}]	A'_μ [MHz]	λ [10^6s^{-1}]
208	93.86(2)	0.71(10)	91.92(1)	0.46(12)
232	91.51(1)	0.50(15)	89.62(1)	0.48(17)
250	90.00(5)	0.47(19)	87.96(4)	0.53(18)
273	88.30(2)	0.58(17)	86.36(2)	0.65(13)
293	86.36(3)	0.53(28)	84.41(4)	0.64(31)
310	85.95(7)	1.05(31)	83.97(3)	1.06(35)
323	84.88(3)	1.33(52)	83.40(2)	1.49(48)
331	83.31(5)	1.88(44)	81.64(3)	1.97(52)
343	82.65(5)	2.79(59)	81.05(4)	2.70(63)
353	81.92(10)	4.49(64)	80.74(8)	4.45(72)

Sie sind für beide Radikale bei allen Temperaturen innerhalb
des statistischen Fehlers identisch. Mit einer Anpassung nach
(23) ergeben sich:

$$\text{Radikal A : } \log(A/\text{s}^{-1}) = 13.3(+0.5/-0.5)$$

$$E_a = 46(+4/-3) \text{ kJ/Mol}$$

$$\lambda_0 = (0.54(+0.02/-0.02)) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

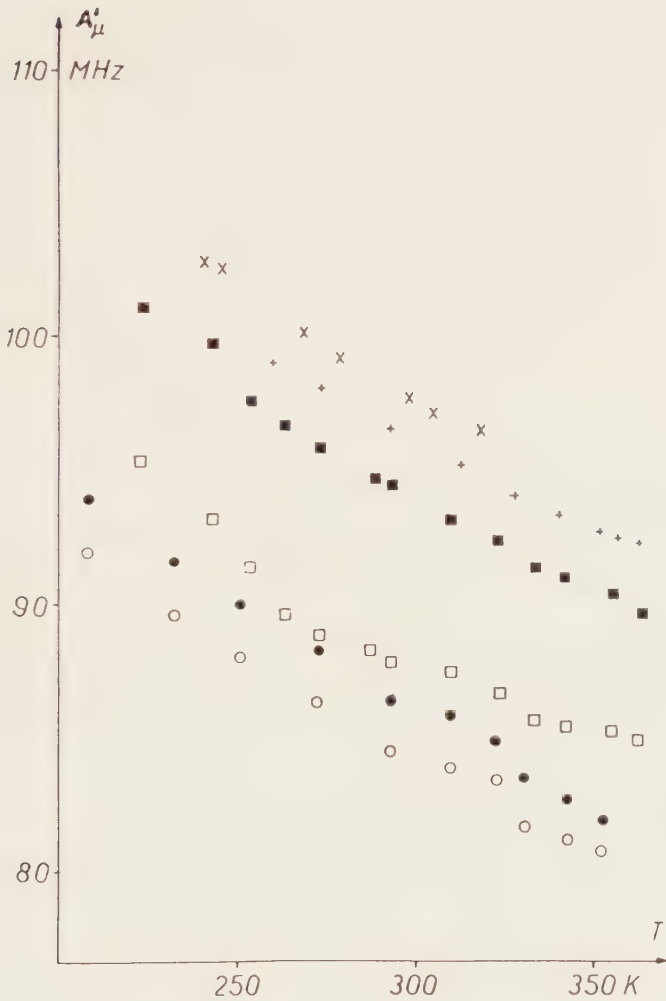


Abbildung 8 : Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten

x : $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{HCOOC}_2\text{H}_5$

o (Radikal A), • (Radikal B) : $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

◻ (Radikal A), ◼ (Radikal B) : $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$

+ : $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

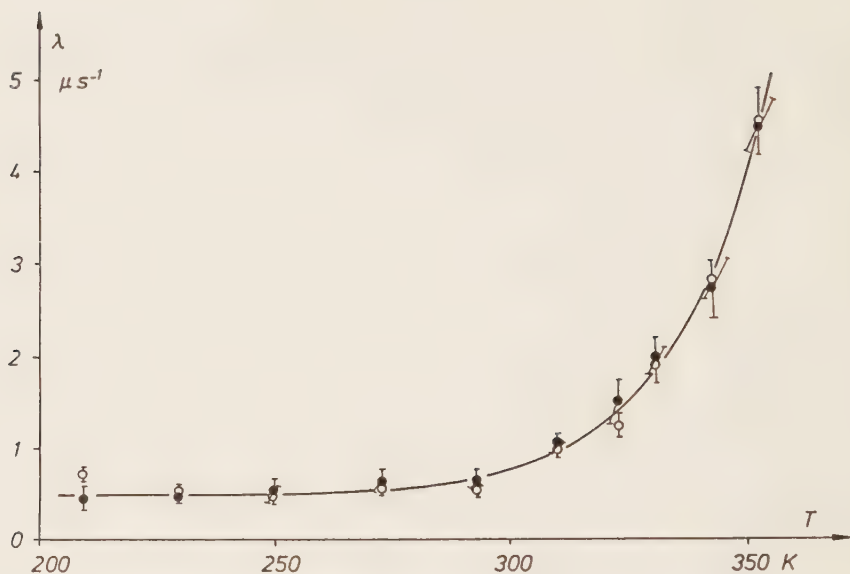


Abbildung 9 : Dämpfungskonstante als Funktion der Temperatur
für $\text{CH}_2\text{MuCCH}_3\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$ (Radikal A: ●; Radikal
B: ○)

$$\text{Radikal B : } \log(A/\text{s}^{-1}) = 12.9(+0.6/-0.5)$$

$$E_a = 42(+4/-3)\text{kJ/Mol}$$

$$\lambda_0 = (0.50(+0.04/-0.03)) \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$$

Da die Geschwindigkeitskonstanten für beide Radikale gleich sind, lassen sich alle Daten auch nur an eine Arrheniusgleichung anpassen. Das liefert

$$\log(A/\text{s}^{-1}) = 13.2(+0.4/-0.4),$$

$$E_a = 45(+2/-3)\text{kJ/Mol}$$

und für die Restlinienbreite

$$\lambda_0 = 0.53(+0.01/-0.01) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Dieses Resultat ist in Abbildung 9 als durchgezogene Linie dargestellt.

Im Gegensatz zu den Ketonen sind die α,β -ungesättigten Ester bekannte Ausgangssubstanzen für die radikalische Polymerisation. So werden aus Acrylaten Klebstoffe und aus Methacrylaten Plexiglas hergestellt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation beruht auf einer bimolekularen Reaktion und ist demzufolge konzentrationsabhängig. Um sie als die hier beobachtete Reaktion ausschliessen zu können, wurde der Methacrylsäureäthylester mit Isobuttersäureäthylester im Verhältnis 1:1 verdünnt. Die Wahl des Lösungsmittels fiel auf Isobuttersäureäthylester, da dieser die grösste Aehnlichkeit mit der zu untersuchenden Substanz aufweist. Der Unterschied besteht lediglich im Fehlen einer C=C-Doppelbindung, was die Addition an dieser Stelle verunmöglicht. Im μSR -Fourierspektrum wurden dieselben Radikallinien wie beim reinen Ester beobachtet. Ebenso wurde eine Linienverbreiterung festgestellt, welche im Bereich von 208K bis 343K ausgewertet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4, sowie in Abbildung 10 mit denjenigen verglichen, die mit reinem Ester erhalten wurden. Man erkennt, dass die Messpunkte für die Mischung bei allen Temperaturen innerhalb des statistischen Fehlers mit denjenigen für die reine Substanz übereinstimmen. Für den Nachweis einer Konzentrationsabhängigkeit würde man eine Verringerung der Linien-

Tabelle 4 : Mittelwert der Dämpfungskonstante der Radikale $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ beim Einsatz des reinen Esters sowie bei einer Verdünnung 1:1 mit Isobuttersäureäthylester

T [K]	reine Substanz	verdünnt
	λ [10^6s^{-1}]	λ [10^6s^{-1}]
208	0.65(11)	0.63(10)
232	0.49(16)	0.55(13)
273	0.58(14)	0.57(15)
293	0.58(25)	
323	1.28(44)	1.07(35)
331	1.92(46)	
333		1.78(42)
343	2.76(55)	2.36(48)

breite um den Faktor 2 erwarten, was aber hier nicht der Fall ist. Die Polymerisation ist demzufolge als beobachtete Reaktion auszuschliessen.

In Tabelle 5 sind die Polarisationen und deren Verhältnisse für die beiden Radikale aufgeführt. Im gesamten Messbereich ist das Radikal B stärker polarisiert. Mit zunehmender Temperatur nimmt das Verhältnis der Polarisationen ab. Daraus lässt sich nach (21) und (22) der Unterschied in der Enthalpie und der Entropie der beiden Eduktmoleküle berechnen. Dies

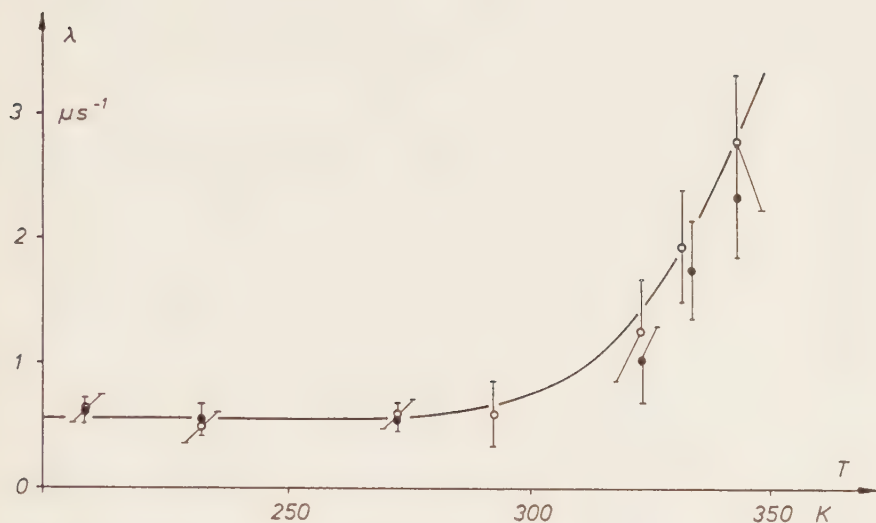


Abbildung 10 : Dämpfungskonstanten als Funktion der Temperatur
für $CH_2Mu\dot{C}H_3-CO-OC_2H_5$ (rein:o; verdünnt:•)

führt nach einer linearen Anpassung zu $\Delta H = (1.9 \pm 0.3) \text{ kJ/Mol}$
und $\Delta S = (3.2 \pm 1.0) \text{ J/(Mol} \cdot \text{K)}$.

Tabelle 5 : Polarisationen und deren Verhältnisse in den
Radikalen $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

T [K]	P(Radikal B)	P(Radikal A)	$\frac{P(\text{Radikal B})}{P(\text{Radikal A})}$
208	.067(4)	.031(4)	2.18(31)
232	.052(5)	.030(5)	1.75(34)
250	.028(3)	.016(2)	1.71(28)
273	.082(2)	.049(4)	1.68(14)
293	.035(4)	.021(7)	1.65(58)
310	.039(2)	.027(2)	1.47(32)
323	.038(2)	.029(3)	1.29(15)
331	.062(2)	.043(3)	1.44(11)
343	.048(4)	.036(4)	1.32(18)
353	.038(5)	.030(3)	1.27(21)

4.2. α -(Aethoxycarbonyl)-äthyl-radikal

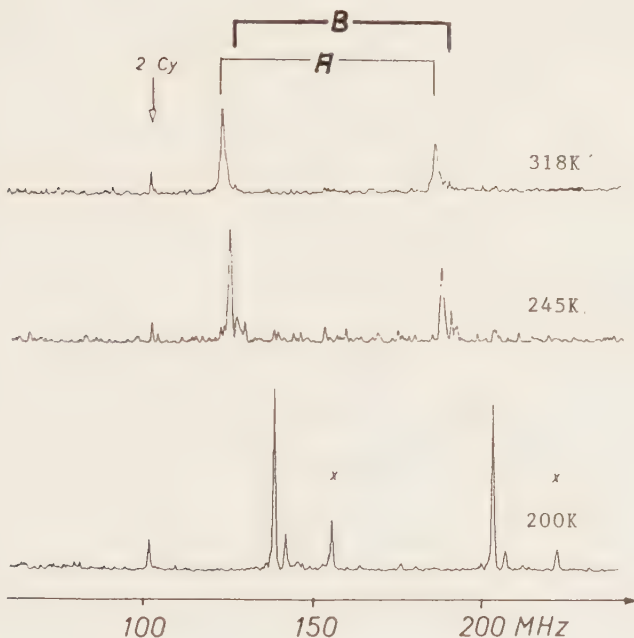


Abbildung 11 : Fourier-Intensitätsspektrum von



Abbildung 11 zeigt die bei Bestrahlung von Acrylsäureäthylester erhaltenen μSR -Fourier-Intensitätsspektren bei drei Temperaturen. Bei 200K sind drei Linienpaare, sowie eine Einzellinie bei $\sim 140\text{MHz}$ erkennbar. Diese entspricht der doppelten Cyclotronfrequenz (1. Oberwelle) und rührt nicht von einem Radikal her. Das Signalkonzept mit der grössten Kopplungskonstanten

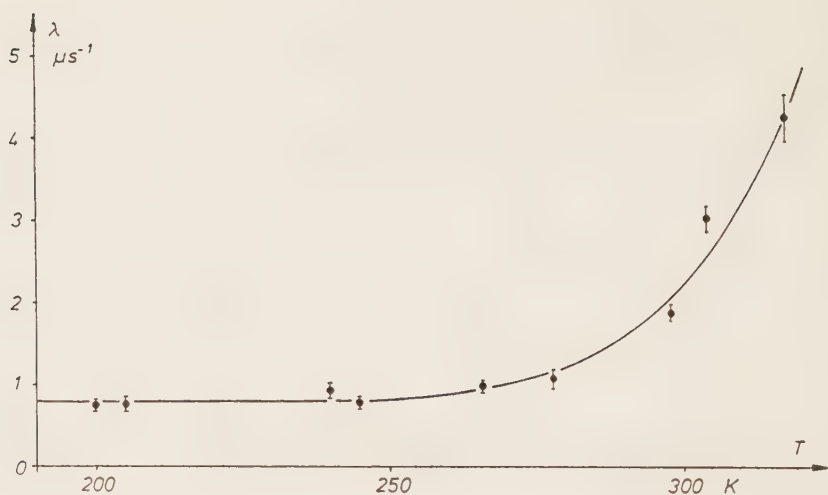


Abbildung 12 : Dämpfungskonstanten als Funktion der Temperatur
für $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (Radikal A)

($A'_u = 106.3\text{MHz}$ bei 284K) entspricht nach Abschnitt 2.3. einem primären Radikal, welches durch Addition am zur Carbonylgruppe benachbarten Ende der Doppelbindung entsteht. Die beiden restlichen Linienpaare ergeben Kopplungskonstanten von 99.73MHz und 101.74MHz bei 273K und entsprechen den isomeren sekundären Radikalen. Da die Linien der beiden Isomeren sehr dicht beieinander liegen und die Polarisationsdifferenz sehr gross ist, eignet sich nur das stärker in Erscheinung tretende Paar zur quantitativen Auswertung. Diese ist in Abbildung 12 und Tabelle 6 gezeigt und ergibt:

$$\log(A/\text{s}^{-1}) = 13.9(+0.6/-0.5)$$

$$E_a = 44(+4/-3)\text{kJ/Mol}$$

$$\lambda_0 = (0.81(+0.03/-0.02)) \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$$

Tabelle 6 : Kopplungskonstanten und Dämpfungskonstanten für
das Radikal $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ (Radikal A)

T [K]	A_{μ}^{I} [MHz]	λ [10^6s^{-1}]
200	107.12(1)	0.76(6)
205	106.90(1)	0.78(8)
240	102.75(2)	0.90(5)
245	102.53(2)	0.77(5)
268	100.21(2)	1.02(6)
278	99.24(3)	1.11(11)
298	97.79(2)	1.89(9)
304	97.23(3)	3.04(16)
318	96.66(5)	4.27(28)

4.3. 1-Methylacetonyl-radikal

4.3.1. μ SR

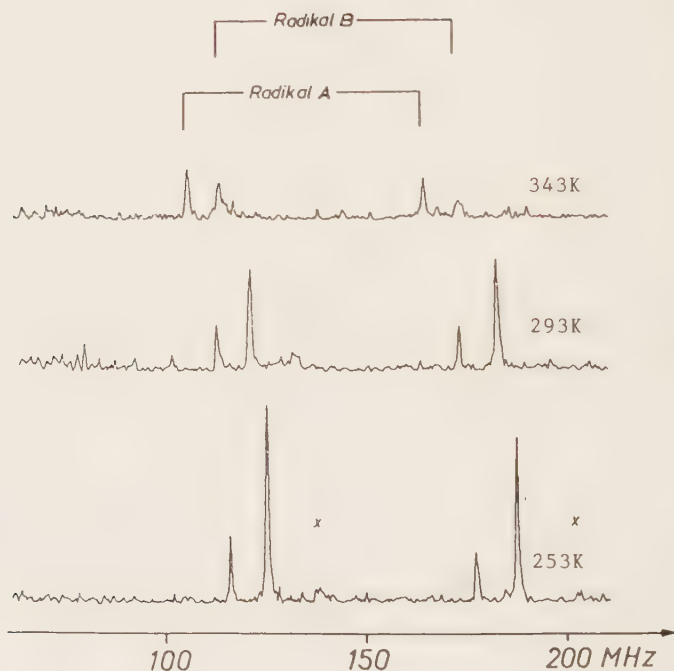


Abbildung 13 : Fourier-Intensitätsspektren von
 $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{CH}_3$ bei 2kG

Beim Einsatz von Methylvinylketon sind, wie in Abbildung 13 gezeigt, beide sekundären Radikale (Kopplungskonstanten: 95.87MHz und 89.00MHz bei 273K) über den ganzen Temperaturbereich sichtbar. Zusätzlich erkennt man auch wieder ein weniger bevorzugt gebildetes primäres Radikal ($A'_\mu = 108.38\text{MHz}$ bei 273K). Das Linienpaar des Konformeren mit der grösseren Kopp-

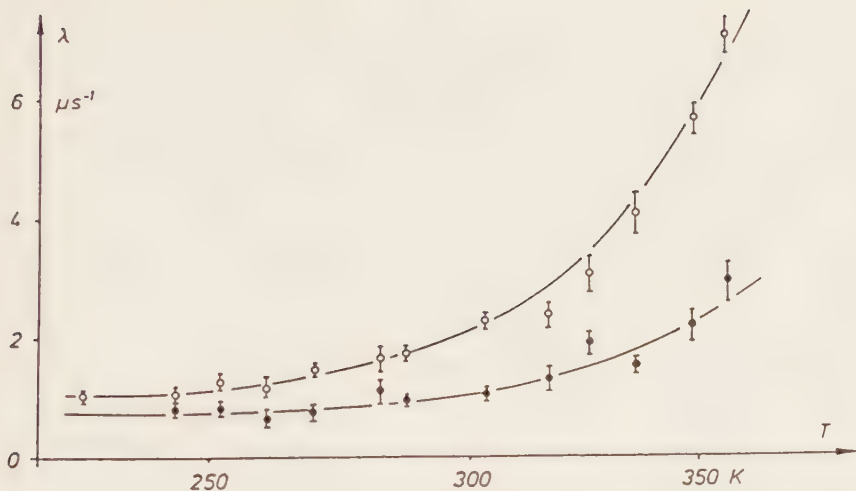


Abbildung 14 : Dämpfungskonstanten als Funktion der Temperatur für $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (●: Radikal A; o: Radikal B). Anpassung nach (23)

lungskonstante (Radikal B) verbreitert stärker als dasjenige des isomeren Radikals. Ebenso sind die Anfangspolarisationen unterschiedlich. Durch Analyse der Daten ergeben sich die folgenden kinetischen Parameter (Abbildung 14, Tabelle 7):

$$\text{Radikal A : } \log(A/\text{s}^{-1}) = 10.6(+0.3/-0.3)$$

$$E_a = 27(+2/-2)\text{kJ/Mol}$$

$$\lambda_0 = (1.09(+0.05/-0.05)) \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$$

$$\text{Radikal B : } \log(A/\text{s}^{-1}) = 11.1(+1.3/-1.1)$$

$$E_a = 33(+9/-8)\text{kJ/Mol}$$

$$\lambda_0 = (0.80(+0.05/-0.04)) \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$$

Tabelle 7 : Kopplungskonstanten und Dämpfungskonstanten für
die Radikale $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$

T [K]	Radikal B		Radikal A	
	A'_{H} [MHz]	λ [10^6s^{-1}]	A'_{H} [MHz]	λ [10^6s^{-1}]
223	101.03(3)	1.09(5)		
243	99.77(2)	1.03(8)	93.17(2)	0.82(10)
253	97.57(3)	1.26(8)	91.38(2)	0.83(13)
263	96.75(2)	1.22(9)	89.62(3)	0.74(16)
273	95.87(3)	1.53(7)	89.00(5)	0.79(11)
287	94.68(6)	1.67(24)	88.87(4)	1.14(22)
293	94.65(8)	1.80(12)	87.90(11)	0.98(11)
310	93.02(5)	2.34(12)	87.52(4)	1.07(14)
324	92.39(3)	2.44(26)	86.83(3)	1.33(21)
333	91.32(3)	3.14(31)	85.57(4)	1.96(23)
343	91.29(5)	4.13(37)	85.51(3)	1.55(14)
355	90.44(4)	5.73(27)	85.41(4)	2.23(27)
363	89.69(4)	6.87(30)	85.03(5)	3.00(35)

In Tabelle 8 sind die Polarisationen und deren Verhältnisse angegeben. Das Radikal B ist im untersuchten Temperaturbereich stärker polarisiert, und das Verhältnis wird mit steigender Temperatur kleiner. Nach den Gleichungen (21) und (22) ergeben sich für die Eduktmoleküle $\Delta H = 2.1 \pm 0.7 \text{ kJ/Mol}$ und $\Delta S = 1.5 \pm 2.0 \text{ J/(Mol} \cdot \text{K)}$.

Tabelle 8 : Polarisationen und deren Verhältnisse in den
Radikalen $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$

T[K]	P(Radikal B)	P(Radikal A)	$\frac{P(\text{Radikal B})}{P(\text{Radikal A})}$
243	.088(3)	.023(5)	3.04(25)
253	.097(5)	.037(4)	2.60(19)
263	.082(4)	.036(5)	2.25(18)
273	.088(6)	.044(5)	2.00(27)
287	.092(6)	.059(6)	1.57(26)
293	.087(7)	.046(8)	1.89(36)
310	.099(10)	.056(6)	1.77(26)
324	.121(5)	.055(6)	2.20(26)
333	.114(8)	.052(8)	2.19(37)
343	.130(11)	.074(6)	1.76(21)
355	.123(9)	.072(7)	1.70(21)
363	.116(8)	.069(9)	1.68(25)

4.3.2. ESR

Durch Bestrahlen von 3-Chlor-2-butanon in Methanol wurden die ESR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. In Abbildung 15 ist das Spektrum bei 199K dargestellt. Man er-

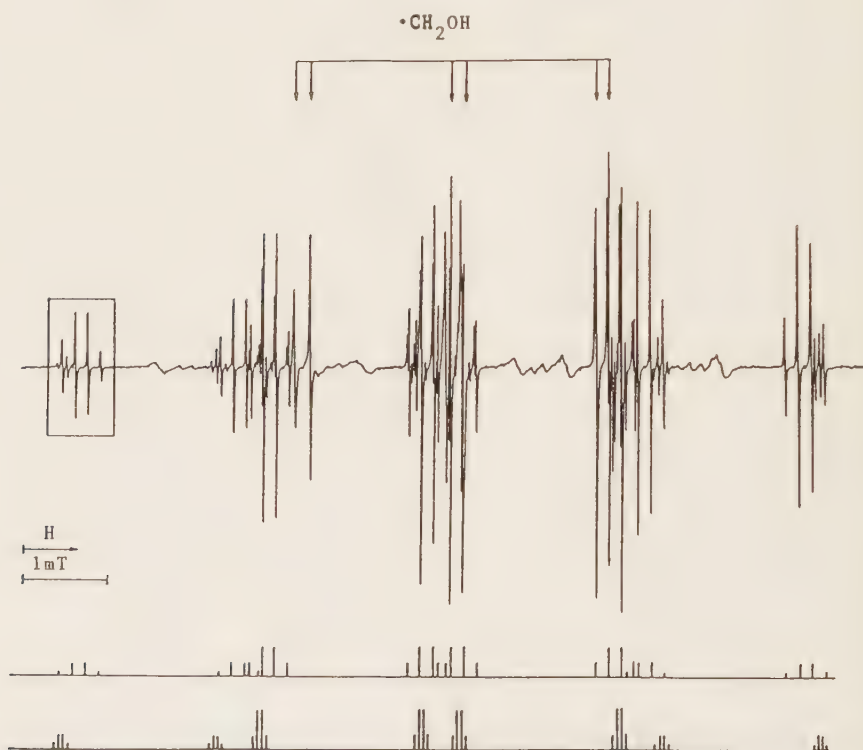


Abbildung 15 : ESR-Spektrum bei der Photolyse von 3-Chlor-2-butanon in Methanol bei 199K

kennt neben den vom Lösungsmittel herrührenden Linien des Radi-

Tabelle 9 : Aufspaltungsparameter aus dem ESR-Spektrum von
 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$ bei 199K

Radikal B	a [mT]
g = 2.0041	$\text{H}_\alpha(1) : 1.832(2)$
	$\text{H}_\beta(3) : 2.363(3)$
	$\text{H}_\gamma(3) : 0.055(2)$

Radikal A	a [mT]
g = 2.0040 [45]	$\text{H}_\alpha(1) : 1.883(6)$
	$\text{H}_\beta(3) : 2.234(3)$
	$\text{H}_\gamma(3) : 0.149(2)$

kals $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ zusätzliche Aufspaltungen, die von zwei Radikalen herrühren und in Tabelle 9 angegeben sind. Durch den Vergleich der Kopplungskonstanten mit Literaturwerten [45] folgt, dass die Kopplungskonstanten den H-analogen der in der μSR beobachteten Radikale zugehören. Die Zuordnung zu den beiden Isomeren wird später diskutiert. Zusätzlich erkennt man in Abbildung 15 ein weiteres Radikal mit breiten Linien, welches durch Addition von $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ an das durch Disproportionierung entstandene Methylvinylketon entsteht [48].

Die theoretischen Strichspektren in Abbildung 15 erhält man, indem das grosse, durch die $\beta\text{-CH}_3$ -Protonen verursachte Quartett vom α -Proton in ein Dublett mit ähnlichem Aufspaltungsparameter und durch ein weiteres kleines Quartett der $\gamma\text{-CH}_3$ -

Gruppe aufspaltet. Für die Simulation wurden die theoretischen Linienformen für die in Abbildung 15 bezeichnete Gruppe bei tiefem Feld berechnet, welche zu diesem Zweck auf die ganze Schreiberbreite des Spektrometers vergrößert wurde, um die Übereinstimmung mit der Simulation besser beurteilen zu können. Für diese Rechnungen benötigte man als Eingabeparameter die Kopplungskonstanten der Gruppen äquivalenter Protonen, die Linienbreiten der beiden Konformeren, die Populationen der beiden Konformeren (P_A und P_B), die Verschiebung der beiden Spektren gegeneinander (Δg), und die Geschwindigkeitskonstante für einen Isomerisierungsschritt (cis→trans oder trans→cis). Die Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion wird nach

$$k_{AB} = k_{BA} \cdot \frac{P_A}{P_B} \quad (24)$$

aus k_{BA} und dem Verhältnis der Populationen berechnet. Zuerst wurden die Populationen der beiden auftretenden Spezies anhand eines Spektrums, welches bei tiefer Temperatur aufgenommen wurde, mit $k_{AB} = k_{BA} = 0$ abgeschätzt. Dadurch ergaben sich die nicht kinetisch bedingten Linienbreiten (Restlinienbreiten), welche als konstant angenommen wurden. Da die Aufspaltungen der α - und β -Protonen praktisch temperaturunabhängig waren ($< 2 \cdot 10^{-4}$ mT/K), konnte der Wert für Δg ebenfalls aus demselben Spektrum genommen und konstant gehalten werden ($\Delta g = 0.208$ mT). Die Energiedifferenz der beiden Formen wurde nach

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(P_B/P_A) \quad (25)$$

Tabelle 10 : Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung
aus den ESR-Spektren von $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$

T [K]	Radikal B	Radikal A
	k [10^6s^{-1}]	k [10^6s^{-1}]
258	6.73	1.98
268	9.15	2.82
273	11.20	3.51
278	13.20	4.23
282	15.20	4.99
288	18.60	6.24
293	21.90	7.46
301	28.20	9.88

Mittlerer Fehler: $\pm 1 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$

aus Linienamplituden berechnet und ergab $\Delta G = 2.63 \text{kJ/Mol}$. Unter der Annahme, dass diese Differenz im beobachteten Bereich nicht von der Temperatur abhängt, konnten mit (25) die Populationsverhältnisse für die übrigen Spektren extrapoliert werden.

Die Linienverbreiterungen wurden in einem Temperaturbereich von 199K bis 301K durch die Aufnahme von 12 Spektren untersucht, traten jedoch nur im Bereich oberhalb 250K auf. In Abbildung 16 sind zwei Teilspektren bei verschiedenen Temperaturen mit den entsprechenden Simulationen dargestellt. Der

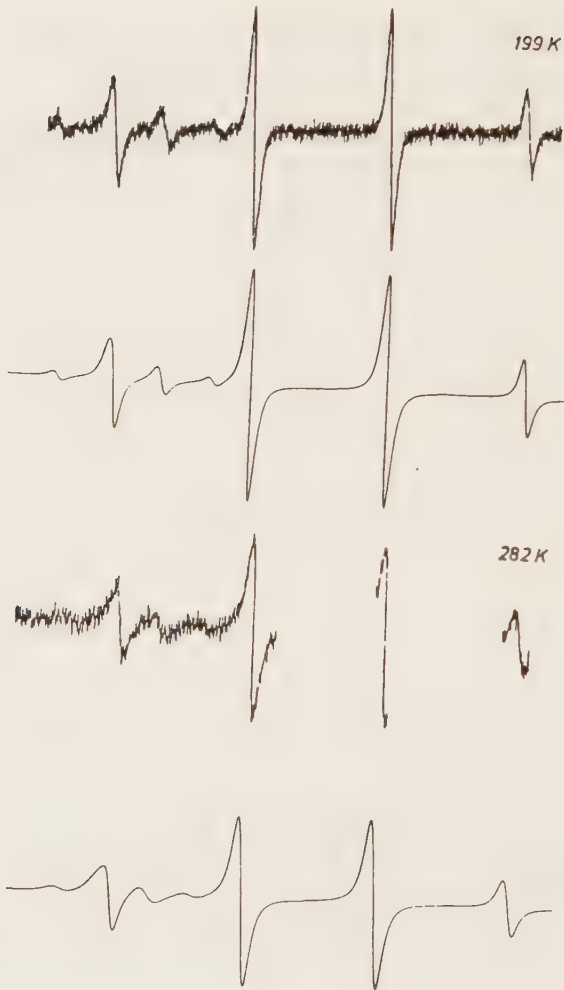


Abbildung 16 : ESR-Spektren und deren Simulationen für die in
Abbildung 15 bezeichnete Tieffeldgruppe

Verbreiterungseffekt ist vor allem für das Quartett mit dem
kleineren Aufspaltungsparameter, welches dem weniger häufigen
Isomeren entspricht, gut ersichtlich.

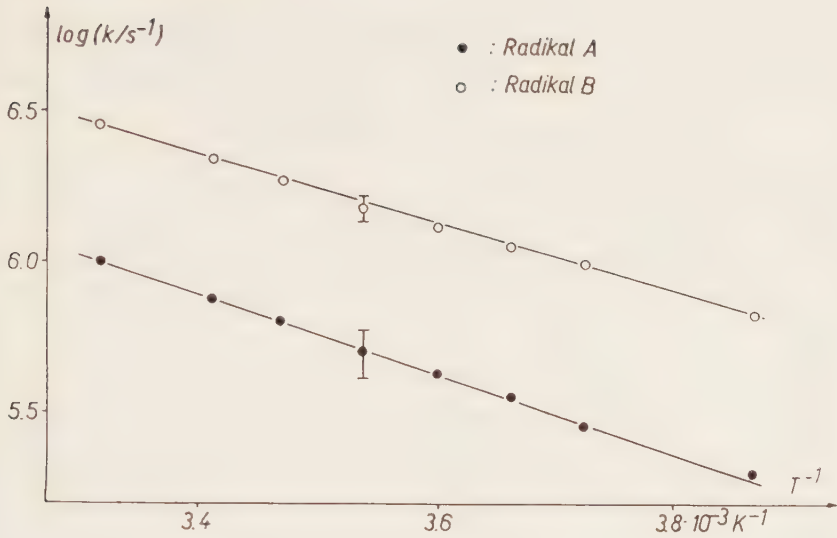


Abbildung 17 : Arrhenius-Auftragung für die beiden Isomerisierungsschritte von $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{CH}_3$

Die Tabelle 10 zeigt die durch Simulation ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, womit, da hier keine Restlinienbreite berücksichtigt werden muss, durch lineare Anpassung an

$$\log(k/s^{-1}) = \log A - E_a/(2.303 \cdot R \cdot T) \quad (26)$$

die folgenden Arrheniusparameter berechnet wurden (Abbildung 17):

$$\begin{aligned} \text{Radikal A : } \log(A/s^{-1}) &= 10.4(+0.8/-0.7) \\ E_a &= 25(+4/-4) \text{ kJ/Mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Radikal B : } \log(A/s^{-1}) &= 10.4(+0.2/-0.2) \\ E_a &= 23(+1/-1) \text{ kJ/Mol} \end{aligned}$$

Tabelle 11 : Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten
der γ -Protonen in den ESR-Spektren von
 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$ (aus den Simulationen)

T [K]	Radikal B	Radikal A
	a [mT]	a [mT]
199	0.056	0.149
240	0.052	0.145
247	0.052	0.145
258	0.048	0.143
268	0.047	0.143
278	0.046	0.142
301	0.045	0.140

da/dT: $(-8.97 \pm 0.61) \cdot 10^{-5} \text{ mT/K}$ $(1.19 \pm 0.15) \cdot 10^{-4} \text{ mT/K}$

Die Abnahme der γ -Kopplungskonstanten mit der Temperatur (Tabelle 11) beträgt $(8.97 \pm 0.61) \cdot 10^{-5} \text{ mT/K}$ für das Radikal A und $(1.19 \pm 0.15) \cdot 10^{-4} \text{ mT/K}$ für das Radikal B. Diese Resultate sind von derselben Grösse, wie diejenigen für die δ -Protonen in den Estern [9].

4.4. α -(N,N-Dimethylamido)-äthyl-radikal

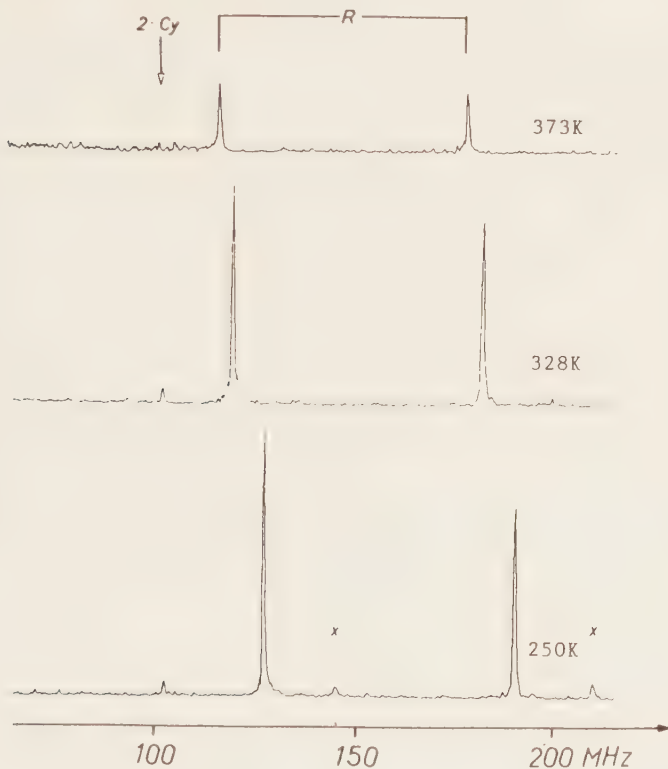


Abbildung 18 : μ SR-Fourier-Intensitätsspektren von

$\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bei 2kG. x: Primärradikal

$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CMuH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Für N,N-Dimethylacrylamid zeigen die μ SR-Fourier-Intensitätsspektren (Abbildung 18) neben der zweifachen Cyclotronfrequenz ($\sim 101\text{MHz}$, temperaturunabhängig) und einem wiederum schwach auftretenden primären Radikal (Kopplungskonstante: 110.51MHz)

Tabelle 12 : Kopplungskonstanten und Dämpfungskonstanten
des Radikals $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

T [K]	A'_μ [MHz]	λ [10^6s^{-1}]
260	99.08(1)	0.74(4)
273	98.14(2)	0.72(6)
293	96.60(5)	0.69(8)
313	95.28(4)	0.81(9)
328	94.18(3)	0.81(9)
340	93.39(5)	0.97(5)
353	92.76(8)	1.06(8)
357	92.51(7)	1.02(11)
363	92.50(9)	1.38(8)
373	91.79(5)	1.64(9)

bei 260K) zwei Linien eines weiteren Radikals, welche mit zunehmender Temperatur verbreitern. Die Kopplungskonstante von 98.14MHz bei 273K deutet auf ein sekundäres Radikal hin. Die Analyse der in Tabelle 12 angegebenen Werte der Dämpfungskonstanten ergibt (Abbildung 19):

$$\log(A/\text{s}^{-1}) = 12.7(+1.2/-1.1)$$

$$E_a = 48(+8/-7)\text{kJ/Mol}$$

$$\lambda_0 = (0.73(+0.03/-0.03)) \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$$

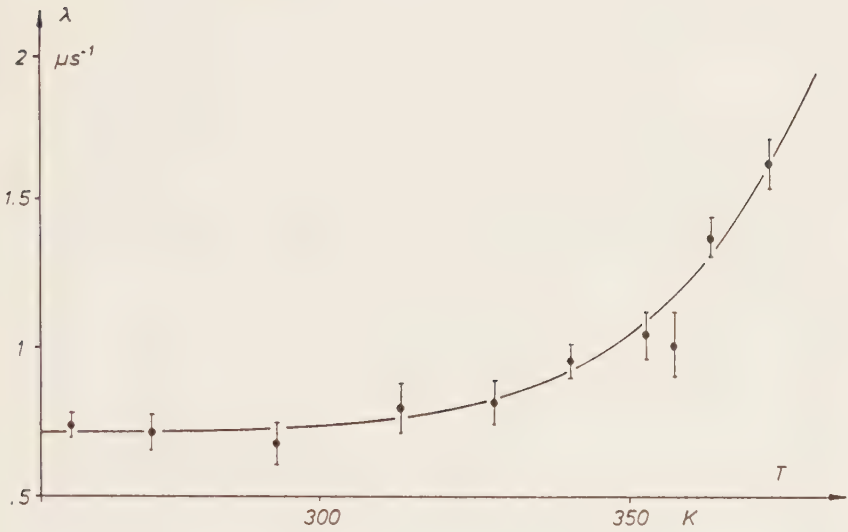


Abbildung 19 : Dämpfungskonstanten als Funktion der Temperatur
für $CH_2Mu\dot{C}H-CO-N(CH_3)_2$. Anpassung nach (23)

4.5. 1,1-Dimethylacetonyl-radikal

Bei der Bestrahlung von Isopropenylmethylketon mit Myonen ist in den Fourier-Intensitätsspektren (Abbildung 20) ausschliesslich ein Radikal mit einer Kopplungskonstanten von 83.10MHz bei 273K erkennbar. Diese Grösse entspricht derjenigen für ein sekundäres Radikal des Typs $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{CH}_3\text{-CO-R}$. Im Bereich von 210K bis 330K ist keine Linienverbreiterung feststellbar. Erst bei der höchsten Messtemperatur von 349K tritt diese ein. Die einzelnen Messergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt. Dadurch, dass nur für eine Temperatur eine vergrösserte Linienbreite vorlag, war eine simultane Ermittlung aller drei kinetischen Parameter nicht möglich. Durch Einsetzen desselben Frequenzfaktors wie im Falle des α -(Aethoxycarbonyl)-äthylradikals ($\log(A/\text{s}^{-1}) = 13.2$) ergaben sich für die restlichen beiden Grössen:

$$E_a = 51(+2/-1)\text{kJ/Mol}$$

$$\lambda_0 = (0.96(+0.04/-0.04)) \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$$



Abbildung 20 : Fourier-Intensitätsspektren von

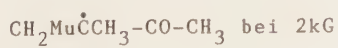


Tabelle 13 : Kopplungskonstanten und Dämpfungskonstanten für
das Radikal $\text{CH}_2\text{Mu}\dot{\text{C}}\text{CH}_3\text{COCH}_3$

T [K]	A'_μ [MHz]	λ [10^6s^{-1}]
210	88.13(1)	1.06(8)
237	85.88(1)	0.91(7)
250	84.83(2)	0.91(8)
273	83.10(3)	1.04(10)
311	80.80(3)	1.02(9)
330	79.89(5)	0.97(15)
349	78.93(5)	1.42(21)

5. QUANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN

5.1. Methoden

Verschiedene semiempirischen Rechenverfahren wurden eingesetzt, um die Energiebarriere bei der Drehung um die $\dot{\text{C}}$ -CO-Bindung der Radikale vorauszusagen. Der Grund dafür war, die Ursache für den tiefen Frequenzfaktor der Isomerisierung des 1-Methylacetylradikals ausfindig zu machen. Es handelt sich um die folgenden Programme:

1) Die INDO-(Intermediate Neglect of Differential Overlap)-Methode [49], basierend auf den von Pople vorgeschlagenen Standardgeometrien, welche für die üblicherweise vorkommenden Strukturen in polyatomaren Molekülen tabelliert sind [50]. Dabei wird vorausgesetzt, dass die geometrischen Parameter nahe genug bei den Gleichgewichtswerten liegen und damit brauchbare Grössen für die molekularen Eigenschaften liefern. Als Resultat erhält man unter anderem auch die totale Energie des Systems. Dieses Programm wurde ebenfalls benutzt, um die Kopplungskonstanten zu berechnen.

2) Die MINDO/3-SCF-MO-Methode stellt eine Variante des INDO-Verfahrens dar. Sie existiert in einer UHF-(Unrestricted-Hartree-Fock)- und in einer RHF-(Restricted-HF)-Version [51-56]. Diese Rechnungen besitzen den Vorteil, dass die optimale Geometrie automatisch geliefert wird. Die Parametrisierung dieser Programme erfolgt im Gegensatz zur INDO-Methode nicht an

ab-initio-Rechnungen, sondern an experimentellen Grössen. Die Resultate liefern gute Geometrien und Standardbildungsenthalpien.

3) Die MNDO-Methode ergab sich aus einer Weiterentwicklung des MINDO-Verfahrens [57]. Dabei ergeben sich bei wenig höherem Rechenaufwand durch eine Verbesserung der Berechnung der Zwei-Zentren-Integrale im allgemeinen bessere Resultate.

Die benötigten Programme standen alle in FORTRAN IV geschrieben zur Verfügung, und die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Zürich durchgeführt.

5.2. Resultate

In Tabelle 14 und Abbildung 21 sind die Ergebnisse der verschiedenen Rechnungen für das Radikal $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{CH}_3$ zusammengestellt. Man erkennt, dass nach allen Methoden die cis-Konformation stabiler erscheint. Bei den Rotationsbarrieren hingegen ergeben sich gewichtige Unterschiede: Während bei MINDO/3-UHF keine signifikante Energiezunahme in der Region um 90° Auslenkung erkennbar ist, zeigen sowohl MINDO/3-RHF wie auch das MNDO-Verfahren sogar stabilere Konformationen mit Minima bei 75° bzw. 90° . Einzig INDO ergibt eine Barriere für die interne Rotation, welche sogar wesentlich grösser als experimentell bestimmt ausfällt.

Um die Anwendbarkeit dieser Rechnungen auf derartige Problemstellungen zu überprüfen, wurde auch das Allylradikal mit allen obgenannten Methoden behandelt, für das die Rotationsbarriere aus ESR-Experimenten zu $(65.7 \pm 4.2) \text{ kJ/Mol}$ [5] bekannt ist. Die Resultate sind in Tabelle 15 dargestellt. Man sieht, dass sämtliche Rechnungen eine höhere Energie für die nichtplanare Struktur liefern. Die Differenz gegenüber der Energie der planaren Struktur ist aber mit Ausnahme des INDO-Ergebnisses zu klein. Durch die Anwendung einer mit dem MINDO/3-UHF-Programm optimierten Geometrie wird eine kleine, aber keine entscheidende Verbesserung erzielt. Auch bei dieser Modellrechnung liefert das INDO-Verfahren das beste Ergebnis. Es ist bekannt, dass sich mit den hier angewandten semiempirischen Methoden Rotationsbarrieren nur ungenau vorausberechnen las-

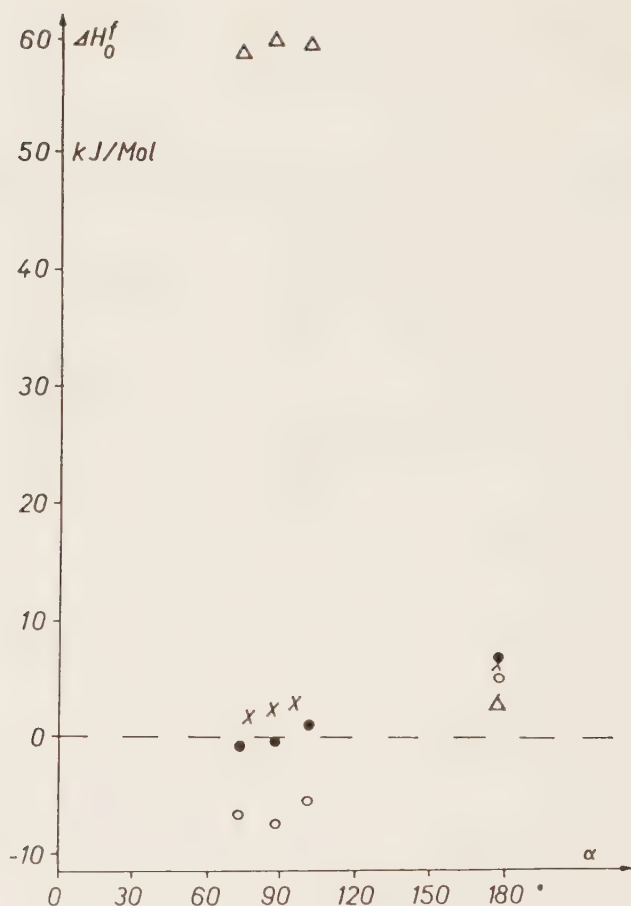


Abbildung 21 : Berechnete Differenzen der Standardbildungsenthalpie gegenüber der cis-Konformation (0°)
 x: MINDO/3-UHF; ●: MINDO/3-RHF; o: MNDO
 Δ : INDO

Tabelle 14 : Standardbildungsenthalpien für $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$

Methode	Geometrie	H_0^f [kJ/Mol]	Bemerkungen
MINDO/3-UHF	cis	-141.11	
	80°	-139.23	
	90°	-138.72	keine
	100°	-138.18	Barriere
	trans	-134.66	
	$\Delta H_0^f(\text{cis-trans}) =$	6.45	
MINDO/3-RHF	cis	-121.56	
	75°	-122.36	Energieminimum
	90°	-122.11	
	105°	-120.52	
	trans	-114.91	
	$\Delta H_0^f(\text{cis-trans}) =$	6.66	
MNDO	cis	-112.48	
	75°	-119.05	
	90°	-119.59	Energieminimum
	105°	-117.71	
	trans	-107.25	
	$\Delta H_0^f(\text{cis-trans}) =$	5.15	

Tabelle 14 : (Fortsetzung)

Methode	Geometrie	Totale Energie[kJ/Mol]
INDO	cis	-131728.94
	75°	-131670.59
	90°	-131669.37
	105°	-131669.71
	trans	-131726.26
	$\Delta H_0^f(\text{cis-trans}) =$	2.68
	$\Delta H_0^f(\text{cis-90}^\circ) =$	59.57
	$\Delta H_0^f(\text{trans-90}^\circ) =$	56.89

sen [57,58]. Ein Grund dafür könnte in der Vernachlässigung der Elektronenkorrelation oder auch in der Parametrisierung der Programme liegen. Durch den Einsatz von Polarisationsfunktionen wäre es unter Umständen möglich, bessere Resultate zu erhalten. Ein Beispiel dafür ist die Berechnung der Rotation im H_2O_2 [59].

In Tabelle 16 sind zusätzlich die durch INDO-Rechnung ermittelten Kopplungskonstanten sämtlicher untersuchter Radikale, sowie des Allylradikals dargestellt. Um die freien Rotationswerte der β -Protonen zu erhalten wurde folgendermassen vorgegangen: Ein H-Atom wurde derart fixiert, dass es einen Wert von 90° mit dem p-Orbital des ungepaarten Elektrons bildet. Daraus

Tabelle 15 : Standardbildungsenthalpien für das Allylradikal

Methode	H_0^f [kJ/Mol]		ΔH_0^f [kJ/Mol]
	planar	90°	
1. INDO			73.13
2. MINDO/3-UHF	151.16	187.99	36.83
3. MINDO/3-RHF	183.64	201.81	18.17
4. MINDO/3-RHF ^{a)}	184.23	203.65	19.42
5. MNDO	147.72	154.67	6.95
6. MNDO ^{a)}	152.08	163.51	11.45
7. Experiment [5]			65.7±4.2

a) Geometrie mit MINDO/3-UHF optimiert

folgt für seine Kopplungskonstante aus (12), dass $A = A_0$ ist. Für die beiden anderen Protonen ergibt sich ein Winkel θ von 30°. Aus diesen Werten lässt sich B nach

$$B = \frac{A - A_0}{0.75} \quad (27)$$

berechnen. Die gesuchte Grösse erhält man durch Einsetzen von A_0 und B in

$$A_\beta^H = A_0 + \frac{1}{2} B. \quad (28)$$

Diese Ergebnisse werden zum Teil später für die Diskussion benötigt.

Tabelle 16 : Kopplungskonstanten der beobachteten Radikale (INDO)

	H_A	H_B	H_γ	C_A^1	C_A^2	C_A^3	C_A^4	A_O	A_N
$cis-C^1H_3\dot{C}^2HC^3OC^4H_3$	-45.4	62.9	-23.0	-34.4	84.3	-46.4	10.0	28.9	---
$trans-C^1H_3\dot{C}^2HC^3OC^4H_3$	-44.7	64.7	-22.1	-35.0	84.5	-47.3	10.1	29.1	---
$(C^1H_3)_2\dot{C}^2C^3OC^4H_3$	---	$\begin{smallmatrix} 59.4^a) \\ 59.6^b) \end{smallmatrix}$	-24.5	$\begin{smallmatrix} -24.9^a) \\ -25.4^b) \end{smallmatrix}$	76.1	-46.8	8.8	29.4	---
$cis-C^1H_3\dot{C}^2HC^3ON(CH_3)_2$	-47.0	70.4	---	-28.6	90.5	-45.4	---	26.3	-8.8
$trans-C^1H_3\dot{C}^2HC^3ON(CH_3)_2$	-45.7	69.0	---	-28.6	90.4	-45.9	---	26.8	-8.8
$(C^1H_3)_2\dot{C}^2C^3OOC^4H_2CH_3$	---	$\begin{smallmatrix} 60.8^a) \\ 61.3^b) \end{smallmatrix}$	---	$\begin{smallmatrix} -26.8^a) \\ -27.1^b) \end{smallmatrix}$	78.7	-46.7	---	$\begin{smallmatrix} -26.8^c) \\ -25.3^d) \end{smallmatrix}$	---
$cis-C^1H_3\dot{C}^2HC^3OOC^4H_2CH_3$	-47.6	65.9	---	-28.7	87.6	-49.4	---	$\begin{smallmatrix} 27.1^c) \\ -5.0^d) \end{smallmatrix}$	---
$trans-C^1H_3\dot{C}^2HC^3OOC^4H_2CH_3$	-47.3	66.1	---	-28.8	87.7	-49.9	---	$\begin{smallmatrix} 27.6^c) \\ -5.0^d) \end{smallmatrix}$	---
$-(\dot{C}^2H_2)_2C^3H$	$\begin{smallmatrix} -42.7^e) \\ -41.2^f) \end{smallmatrix}$	21.5	---	---	77.0	-46.1	---	---	---

a) cis; b) trans; c) C=O; d) C-O; e) exo; f) endo

6. D I S K U S S I O N

6.1. Zuordnung der Radikale

Bei der μ^+ -Bestrahlung von Methacrylsäureäthylester, Acrylsäureäthylester und Methylvinylketon werden je zwei isomere Radikale beobachtet. Aus N,N-Dimethylacrylamid und Isopropenylmethylketon entsteht dagegen nur jeweils eines.

Parallel zu den μ SR-Experimenten wurden an unserem Institut die ESR-Spektren der Radikale $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOR}$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOR}$ und $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOR}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2CH_3 und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ in Lösung aufgenommen und analysiert [9]. In diesen Systemen wurde in allen Fällen eine grössere Kopplungskonstante für die β -Protonen in trans-Stellung zur Carbonylgruppe festgestellt.

Für das α -(Aethoxycarbonyl)-2-propyl-radikal folgte sowohl aus ESR-Messungen [9] als auch mit Hilfe der INDO-Rechnung eine grössere Kopplungskonstante für die trans-Position. Daraus ergibt sich die Zuordnung der mit μ SR beobachteten Radikale: Radikal A = cis; Radikal B = trans. Der Isotopieeffekt beträgt für beide Isomeren bei $T = 273\text{K}$ ungefähr $A'_\mu/A_p = 1.4$, eine Grösse, welche auch bei anderen, ähnlichen Radikalen beobachtet wird [16]. Im Gegensatz zur ESR beobachtet man mittels μ SR eine grössere Polarisierung des trans-Radikals, was den Schluss zulässt, dass im Edukt die trans- und im Radikal die cis-Konformation stabiler sein muss. Eine Bestätigung dafür ergibt sich aus der Auswertung der Polarisationsverhältnisse, aus welchen eine um $\Delta H = (1.9 \pm 0.3)\text{kJ/Mol}$ stabilere Struktur des zu Radikal

B führenden Edukts (trans) mit einer Entropiedifferenz von $\Delta S = (3.2 \pm 1.0) \text{ J / (Mol} \cdot \text{K)}$ resultierte.

Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem Literaturwert von $H_{\text{cis}} - H_{\text{trans}} = (1.4 \pm 0.1) \text{ kJ / Mol}$ für trans- und cis-Form des Methacrylsäure-äthylesters überein [60].

Beim α -(Aethoxycarbonyl)-äthyl-radikal wurden ebenfalls sowohl im ESR-Experiment, als auch aufgrund der semiempirischen Rechnung grössere Kopplungskonstanten für das trans-Isomere festgestellt. Der Unterschied für die beiden Positionen beträgt jedoch nur 0.6MHz und 0.3MHz. Im Temperaturbereich zwischen 205K und 235K, in welchem noch keine durch die Kinetik bedingte Linienverbreiterung in der μSR feststellbar ist, verringert sich der Abstand der beiden Kopplungskonstanten von 6.8MHz auf 5.1MHz. Diese unterschiedliche Temperaturabhängigkeit bedeutet, dass sich die Linien vor dem Erreichen des freien Rotationswertes, welcher in der ESR gemessen wird, überkreuzen können. Dadurch könnte das in der μSR stärker polarisierte Radikal mit der kleineren Kopplungskonstanten (Radikal A) auch dem trans-Isomeren zugehören. Ein weiterer Hinweis für diese Tatsache ergibt sich aus Konformationsuntersuchungen im Eduktmolekül (Acrylsäure-äthylester). Dabei wurde durch Ausmessen von zugehörigen IR-Banden festgestellt, dass die trans-Form des Edukts um $(1.36 \pm 0.75) \text{ kJ / Mol}$ stabiler als die cis-Form ist [60,61,62]. Dies ergibt für die μSR bei $t = 205\text{K}$ ein mittleres Polarisationsverhältnis von $P_B / P_A = 0.45$. Die Auswertung des Experimentes ergab in guter Uebereinstimmung damit den Wert von 0.40.

Beim 1-Methylacetylradikal ist der Unterschied der Kopplungskonstanten wesentlich grösser als in den bisher behandelten Fällen, nämlich 6.9MHz bei 273K in der μ SR und 3.6MHz bei 198K in der ESR. Als Grundlage für die Zuordnung ergibt die INDO-Rechnung auch für dieses Radikal den grösseren Wert für die trans-Form [8]. Das Radikal B entspricht demzufolge dem trans-Isomeren, dessen Linien stärker verbreitern, d.h. im Gleichgewicht ist das cis-1-Methylacetylradikal stabiler. Eine Bestätigung ergibt sich aus dem ESR-Spektrum, in welchem ebenfalls beide Formen erkennbar sind, wobei die cis-Konformation (Radikal A) den grösseren Anteil ausmacht. Eine Analyse der Verhältnisse im Edukt (Methylvinylketon) mittels IR-Messungen in CS_2 in einem Temperaturbereich von -110° bis 200° ergab eine um ungefähr 2kJ/Mol stabilere trans-Konformation [61,63-66]. Die Analyse des Polarisationsverhältnisses im μ SR-Experiment ergibt eine um $\Delta H = (2.1 \pm 0.7)$ kJ/Mol stabilere trans-Form, wobei die gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten die vorgenommene Zuordnung unterstützt. Ebenfalls gut erkennbar ist die Annäherung an das Verhältnis 1 bei hoher Temperatur (Tabelle 8), da ΔG praktisch temperaturunabhängig ist.

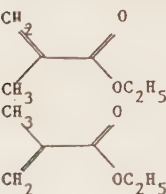
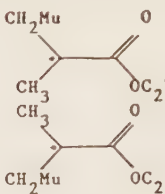
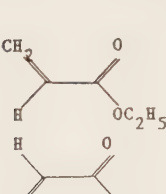
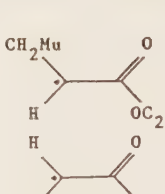
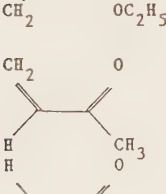
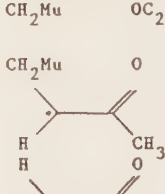
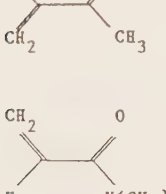
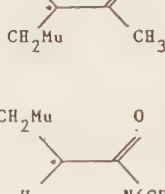
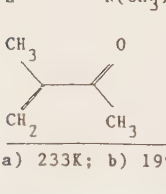
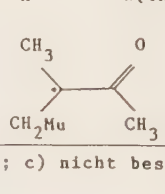
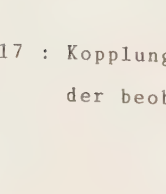
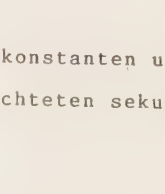
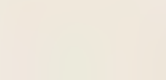
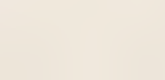
Da in den μ SR-Fourier-Intensitätsspektren des α (N,N-Dimethylamido)-äthylradikals im gesamten Temperaturbereich mit Ausnahme des schwach auftretenden primären Radikals nur ein Linienpaar beobachtbar wird, muss davon ausgegangen werden, dass das Eduktmolekül fast ausschliesslich in einer Konformation vorliegt. Dies wird in Referenz [67] auch festgestellt. Mit

Hilfe von Lösungsmittel- und temperaturabhängigen Verschiebungseffekten im NMR-Spektrum von N,N-Dimethylacrylamid ergab sich dort eine Zuordnung zur cis-Konformation [67]. Dasselbe Resultat wurde aufgrund der chemischen Verschiebung des zur C=O-Gruppe α -ständigen Protons erhalten: Liegt das Molekül in der trans-Konformation vor, so ist dieser Kern durch die benachbarte Carbonylgruppe abgeschirmt, was für Methylvinylketon, nicht aber für N,N-Dimethylacrylamid zutrifft [68,69]. Mit Hilfe dieser experimentellen Befunde ergibt sich, dass in der μ SR nur das cis-Radikal beobachtet werden kann.

Beim 1,1-Dimethylacetonyl-radikal werden in der ESR beide Isomere beobachtet, jedoch nicht zugeordnet [46,47]. Beim Vergleich des α -(Aethoxycarbonyl)-2-propyl-radikals mit dem α -(Aethoxycarbonyl)-äthyl-radikal bewirkt die zusätzliche Methylgruppe am Radikalzentrum eine Verkleinerung der Kopplungskonstanten. Diese beträgt für das cis-Isomere 8.5% und für die trans-Form 8.9%. Eine Übertragung dieser Verhältnisse auf die Radikale 1-Methylacetonyl und 1,1-Dimethylacetonyl ergibt bei einer Temperatur von 273K für das Letztere die Kopplungskonstanten von 75.7MHz für die cis- und 84.8MHz für die trans-Position. Der experimentelle Wert liegt bei 83.1MHz, so dass in diesem Fall, wie beim 1-Methylacetonylradikal die trans-Form bevorzugt ist. Diese Zuordnung wird auch durch IR-Absorptionsmessungen [68] und Rechnungen für die Energien der beiden Konformationen [70] bekräftigt. Nach [70] ergibt sich ein Polarisationsverhältnis von $P_{\text{trans}}/P_{\text{cis}} = 18.09$. Das cis-Isomere kann aber aufgrund

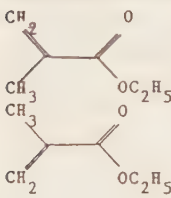
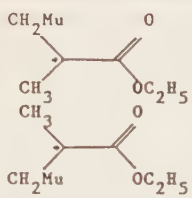
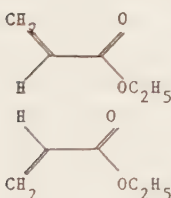
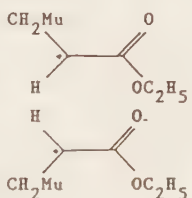
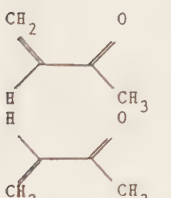
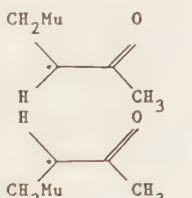
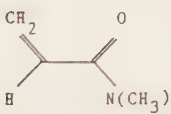
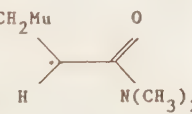
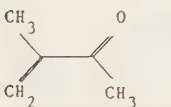
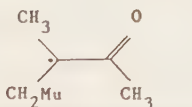
einer Abschätzung bereits nicht mehr beobachtet werden, falls dieses Verhältnis grösser als ungefähr 6.5 wird.

In Tabelle 17 sind die Kopplungskonstanten aus μ SR- und ESR-Experimenten sowie aus INDO-Rechnungen und die Polarisationsverhältnisse aus der μ SR und der Literatur zusammengestellt.

Substanz	Radikal	Δ'_μ [MHz]	A_p [MHz]	A_p (INDO)
		86.36(2)	60.09 ^{a)} [9]	60.81
		88.30(2)	60.79 ^{a)} [9]	61.27
		101.74(4)	60.28 ^{a)} [9]	65.86
		99.73(3)	69.87 ^{a)} [9]	66.14
		89.00(5)	62.61 ^{b)}	62.90
		95.87(3)	66.22 ^{b)}	64.74
		98.14(2)	c)	70.37
		83.10(3)	53.02 ^{d)} 56.88 ^{d)} [47]	59.58

a) 233K; b) 199K; c) nicht bestimmt; d) nicht zugeordnet

Tabelle 17 : Kopplungskonstanten und Polarisationsverhältnisse
der beobachteten sekundären Radikale bei 273K

Substanz	Radikal	P_{trans}/P_{cis}	
		μ SR	Lit.
		1.68(14)	1.99(10) [60]
		2.50 ^{a)}	2.22 ^{a)} [61]
		2.52(27)	2.41 [63]
		b)	cis stabiler [67]
		≥6.50	18.09 [70]

a) 205K; b) nicht bestimmt

Tabelle 17 : (Fortsetzung)

6.2. Arrheniusparameter

In Tabelle 18 sind die ermittelten kinetischen Parameter aus μ SR- und ESR-Experimenten den einzelnen Isomerisierungsschritten zugeordnet.

Darin lassen sich die Arrheniusparameter der Isomerisierung für die Reaktionen 2 und 4 bestimmt mit μ SR direkt mit denjenigen von 3 und 5 vergleichen, welche mittels ESR-Spektroskopie erhalten wurden. Die Uebereinstimmung ist in beiden Fällen recht gut. Auch die Fehler sind bei beiden Techniken ähnlich. Diese Tatsache rechtfertigt die Annahme, dass die Myoniumsubstitution die Reaktion nicht beeinflusst.

Im Rahmen der Theorie des Uebergangszustandes liefert der Vergleich der Eyring-Gleichung mit derjenigen für die Arrheniusparameter für den Frequenzfaktor die Formel [71-73]:

$$A = \chi \cdot \frac{e \cdot k \cdot T}{h} \cdot \exp[\Delta S^\ddagger / R] \quad (29)$$

Darin bedeutet der Transmissionskoeffizient χ die Wahrscheinlichkeit, mit welcher ein aktivierter Komplex in die Produkte zerfällt, k bezeichnet die Boltzmannkonstante und h die Plancksche Konstante. Unter den Annahmen, dass $\chi = 1$ ist und dass der Uebergangszustand dieselbe Entropie besitzt wie das Edukt ($\Delta S^\ddagger = 0$), resultiert für eine Temperatur von 298K $\log(A/s^{-1}) = 13.2$. Wie Tabelle 18 zeigt, wird dieser Wert im Rahmen der Fehler für die Reaktionen 1,2,3 und 7 auch gefunden. Für die Reaktio-

Tabelle 18 :Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien für die einzelnen Isomerisierungsschritte der beobachteten Radikale



R ₁	R ₂	k			$\bar{k}$			Methode
		log A [s ⁻¹]	E _a [kJ/Mol]	log A [s ⁻¹]	E _a [kJ/Mol]	log A [s ⁻¹]	E _a [kJ/Mol]	
1 CH ₃	OC ₂ H ₅	13.2(+4/-4)	45(+2/-3)			k = $\bar{k}$		μSR
2 H	OC ₂ H ₅	13.9(+6/-5)	44(+4/-3)	*	*			μSR
3 H	OC ₂ H ₅	14.0(5)	45	14.0(5)	47(2)			ESR
4 H	CH ₃	10.6(+3/-3)	27(+2/-2)	11.1(+13/-11)	33(+9/-8)			μSR
5 H	CH ₃	10.4(2)	23(1)	10.4(8)	25(4)			ESR
6 H	CH ₃	13 ^a	43(1)	13 ^a	46(3)			μSR
7 H	N(CH ₃) ₂	*	*	12.7(+12/-11)	48(+8/-7)			μSR
8 CH ₃	CH ₃	13.2 ^a	51(+2/-1)	*	*			μSR

*) nicht bestimmt, a) Annahme

nen 4 und 5 lieferte die Anpassung jedoch $\log(A/s^{-1}) = 10.4(3)$. Nach (29) entspricht dies einer Entropieabnahme im Uebergangszustand von $53.6\text{J}/(\text{Mol}\cdot\text{K})$. Dieser Unterschied lässt sich aber nicht rechtfertigen: Aufgrund der Aehnlichkeit der Reaktionen wird diese auch für die Uebergangszustände erwartet. Eine Anpassung an (23) mit der Annahme $\log(A/s^{-1}) = 13.0$ ergibt die in Abbildung 22 eingezeichneten unterbrochenen Kurven. Für das cis-1-Methylacetonyl-radikal ist die Abweichung von den optimalen Werten (durchgezogene Kurve) relativ gering. Beim trans-Isomeren gibt diese erzwungene Anpassung die Messpunkte im oberen Temperaturbereich sogar besser wieder. Die daraus resultierenden Aktivierungsenergien betragen 43 und $46\text{kJ}/\text{Mol}$ und sind in Tabelle 18 als Reaktion 6 eingetragen. Da der optimale Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Dämpfungskonstanten nur mit Hilfe von relativ wenigen Messpunkten bestimmt wurde und dieser nicht sehr empfindlich auf die Änderungen der Arrheniusparameter reagiert, ist es nicht möglich zu entscheiden, welche Werte als zuverlässiger anzusehen sind.

Eine weitere Möglichkeit, die Isomerisierungsbarrieren zu diskutieren besteht darin, diese mit den Stabilisierungsenergien der Radikale zu vergleichen. In Tabelle 19 sind alle bekannten Barrieren den Stabilisierungsenergien nach Literaturangaben gegenübergestellt. Letztere wurden entweder durch experimentell gemessene oder quantenchemisch berechnete Dissoziationsenergien von C-C- oder C-H-Bindungen erhalten. Bei den Berechnungen ergab sich die Stabilisierungsenergie als Differenz zwischen der Atomisierungswärme und der Summe für die verschiedenen

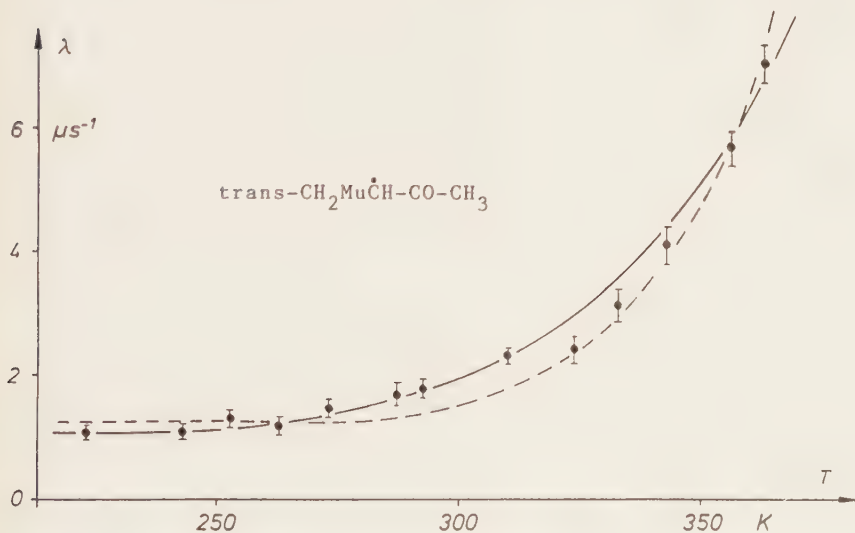
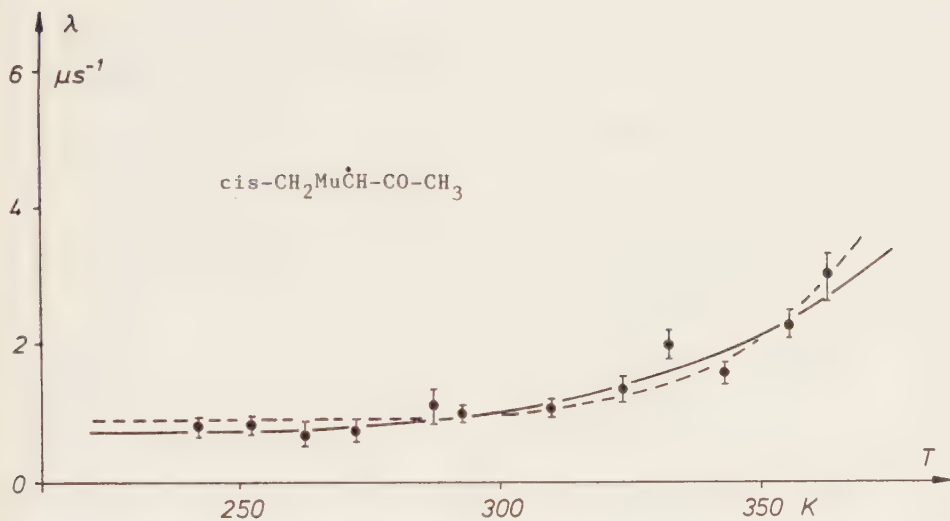


Abbildung 22 : Dämpfungskonstanten als Funktion der Temperatur
für $CH_2\dot{M}u\dot{C}H-CO-CH_3$ (— = optimal; --- = $\log(A/s^{-1})$
= 13.0)

Tabelle 19 : Isomerisierungsbarrieren und Stabilisierungsenergien für das Allyl-, sowie die Keto- und Ester-
radikale

Radikal	Methode	E _a [kJ/Mol]	SE [kJ/Mol]
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CHCH}_2$	ESR	65.7±4.2	
	BDE(CH) ^{exp}		42±6 [74]
	BDE(CH) ^{SCF}		54 [75]
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	ESR	36.0±10.6 [8]	
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COCd}_3$	ESR	38.1± 8.4 [8]	
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COCH}_3$	ESR	39.4 [76]	
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	ESR	34.7 [77]	
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COC}_6\text{H}_5$	ESR	39.8 [77]	
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COCH}_3$	BDE(CH) ^{exp}		~0 [10]
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$	BDE(CH) ^{exp}		11.3±7.1 [12]
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CHO}$	BDE(CH) ^{SCF}		19.5 [75]
$\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{COR}_3^{\text{a)}}$	BDE(CC) ^{exp}		27.2±4.2 [13]
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$	μSR	27.4±2.0 ^{b)}	
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$	μSR	43.2±1.0 ^{b)c)}	
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	ESR	47 ±2 [9]	
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$	BDE(CC) ^{SCF}		14.4 [75]
$\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{COOCH}_3^{\text{a)}}$	BDE(CC) ^{exp}		14.7±4.2 [13]
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOC}_2\text{H}_5$	μSR	45 ±2	
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	μSR	44 ±3	

a) R_{1,2,3}=Alkyl; b) Mittelwerte aus Tab.18; c) log(A/s⁻¹)=13.0

Bindungsenergien. Für das Allylradikal beträgt der Unterschied zwischen der Barrierenhöhe und der experimentell bestimmten Stabilisierungsenergie rund 24kJ/Mol. Dieselbe Differenz ergibt der Vergleich ohne die μ SR-Ergebnisse für die Ketoradikale. Aus diesem Grunde würde man auch für die mit μ SR bestimmten Werte ungefähr 40kJ/Mol erwarten, so dass $E_a = 43,2\text{kJ/Mol}$ für das 1-Methylacetylradikal wahrscheinlicher erscheint, als der kleinere Wert von 27kJ/Mol. Bei den Esterradikalen bemerkt man eine gute Uebereinstimmung der mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen Isomerisierungsbarrieren. Sie sind um gut 30kJ/Mol höher als die Stabilisierungsenergien.

Beim Vergleich der Literatur fällt auf, dass die aus Dissoziationsenergien bestimmten oder berechneten Stabilisierungsenergien im Laufe der Zeit zu höheren Werten korrigiert wurden [12,75,13]. Es ist zu vermuten, dass sie nach wie vor zu klein sind und dass die Isomerisierungsbarrieren die Resonanzstabilisierung der Radikale besser charakterisieren.

Im α -(Aethoxycarbonyl)-2-propylradikal sind die Geschwindigkeitskonstanten beider Teilreaktionen innerhalb des statistischen Fehlers identisch, was durch die Symmetrie des Radikals erklärt werden kann, denn die beiden Isomeren lassen sich nur aufgrund der Myoniumsubstitution unterscheiden. Sie sollten energetisch entartet sein. Beim Vergleich der Ergebnisse für die reine Substanz mit derjenigen der mit Isobuttersäureäthylester verdünnten Probe konnte, wie bereits erwähnt kein Konzentrationsbedingter Unterschied festgestellt werden. Ein weiteres

Indiz dafür, dass keine Polymerisation beobachtet wird, ergibt sich aus der Grösse des Frequenzfaktors, welcher entsprechend kleiner sein sollte. In der Literatur [79,80] wird für die Geschwindigkeitskonstante der Kettenverlängerung am Beispiel des Methacrylsäuremethylesters

$$k_p = 2.5 \cdot 10^6 \cdot \exp[-(5400 \pm 60)/RT] M^{-1} s^{-1}; \text{Dim}[R] = J/(Mol \cdot K)$$

angegeben, wobei die Konzentration des Eduktes in unserem Fall ungefähr $10M$ ist.

Beim 1-Methylacetonyl-radikal ergibt sich dagegen ein unterschiedliches, temperaturabhängiges Verhalten für die beiden Isomerisierungsschritte. Aus μ SR-Messungen resultierte ein Unterschied von ca. $3kJ/Mol$ in der Aktivierungsenergie, aus ESR-Messungen ungefähr $5kJ/Mol$, wobei die cis-Konformation des Radikals stabiler war.

6.3. Restlinienbreite

Die nicht durch die Kinetik bedingten Restlinienbreiten λ_0 sind für alle beobachteten Radikale ähnlich (Tabelle 20). Zur Linienbreite myoniumsubstituierter Spezies tragen wahrscheinlich mehrere Effekte bei: Als Folge der Kern-Elektron-Wechselwirkung sind die Linien im allgemeinen unaufgelöste Multipletts [19,39]. Ihr Beitrag ist abhängig von der Grösse des Magnetfeldes und der Kopplung zwischen Myon und Elektron. Eine Abschätzung ist für alle Substanzen in Tabelle 20 angegeben. Dabei wurde angenommen, dass die Aufspaltungen ausschliesslich von α - und β -Protonen herrühren, wobei für beide eine Kopplungskonstante von 70MHz verwendet wurde. Da die Myon-Elektron-Wechselwirkung temperaturabhängig ist, gilt dies auch für die Restlinienbreite. Der Unterschied zwischen λ_0 bei der höchsten und der tiefsten Temperatur betrug für alle Radikale $(0.07-0.10) \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$. Ein weiterer Anteil ergibt sich aus der Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Aenderung des Elektronenspins $(1/T_e)[27,28,81]$, denn falls diese innerhalb der Myonlebensdauer eintritt, vertauschen die beiden μSR -Linien. Wegen des Verlustes der Phasenkorrelation geht dabei Polarisation verloren. T_{1e} beträgt für das Radikal $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^-$ in wässriger Lösung $(2.0 \pm 0.2) \mu\text{s}$, was gerade etwa der Lebensdauer von Myonium entspricht [82]. Ein Einfluss durch die longitudinale Relaxationszeit des Myons wird aufgrund ihrer Grösse von 10^3-10^4s^{-1} nicht erwartet [38]. Experimentelle Einflüsse wie die Inhomogenität des Magnetfeldes sowie ein räumlicher oder zeit-

Tabelle 20 : Restlinienbreiten

Radikal	μSR $\lambda_0 [10^6 \text{s}^{-1}]$	ESR $\lambda_0 [10^6 \text{s}^{-1}]$	a) $\lambda_0 [10^6 \text{s}^{-1}]$
cis-CH ₂ Mu $\dot{\text{C}}$ HCH ₃ COOC ₂ H ₅	0.50±0.04		0.39
trans-CH ₂ Mu $\dot{\text{C}}$ HCH ₃ COOC ₂ H ₅	0.54±0.02		0.41
trans-CH ₂ Mu $\dot{\text{C}}$ HCOOC ₂ H ₅	0.77±0.04		0.46
cis-CH ₂ Mu $\dot{\text{C}}$ HCOCH ₃	0.80±0.05	1.41	0.36
trans-CH ₂ Mu $\dot{\text{C}}$ HCOCH ₃	1.09±0.05	1.83	0.41
cis-CH ₂ Mu $\dot{\text{C}}$ HCON(CH ₃) ₂	0.73±0.05		0.41
trans-CH ₂ Mu $\dot{\text{C}}$ HCH ₃ COCH ₃	0.96±0.04		0.44

a) Abgeschätzte Beiträge durch unaufgelöste Multipletts in der μSR

licher Temperaturgradient vergrössern die Linienbreite in beiden Spektroskopien. In der ESR folgt durch die nicht aufgelösten Seitenbänder der Modulationsfrequenz bei $\pm 100\text{kHz}$ eine minimale Linienbreite von $1.26 \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$ [83]. Weitere Beiträge ergeben sich durch homogene Verbreiterung aufgrund der Relaxationszeiten, sowie eventuell durch unaufgelöste Aufspaltungen zweiter Ordnung.

Ein Vergleich dieser Angaben mit den Daten der Tabelle 20 zeigt, dass die Restlinienbreiten der untersuchten Radikale durch eine Überlagerung mehrerer Effekte bewirkt wird.

7. Z U S A M M E N F A S S U N G

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Kinetik der cis-trans-Isomerisierung α -carbonyl-, carboxyl- und carbamidylsubstituierter Radikale. Zu ihrer Untersuchung wurde erstmals die Technik der Myon-Spin-Rotation (μ SR) eingesetzt. Die Erzeugung der Radikale erfolgte durch Addition von Myonium an α,β -ungesättigte Eduktmoleküle. Die kinetischen Konstanten wurden aus Linienverbreiterungen in Fourier-Intensitätsspektren erhalten. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit ergeben sich die Arrheniusparameter. Ein Radikal wurde ebenfalls mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht. Im weiteren wurden nach der Zuordnung der Linien zu den isomeren Radikalen die Arrheniusparameter diskutiert. Zu diesem Zweck sind als Ergänzung verschiedene quantenchemische Rechnungen durchgeführt worden. Im speziellen wird auf die Theorie des Spektrums zweier Radikale im hohen Magnetfeld mit langsamem Austausch, sowie auf das μ SR-Experiment eingegangen. Das Auftreten einer Polymerisation als Konkurrenzreaktion wird an einem Beispiel untersucht.

Im wesentlichen wurden die folgenden Ziele erreicht:

Es konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die cis-trans-Isomerisierung mit Hilfe der μ SR-Technik mit vergleichbarer Genauigkeit zur ESR-Spektroskopie möglich ist. Die mit den beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmen gut überein. Die ESR-Spektroskopie besitzt den Vorteil, dass die auftretenden Radikale leichter identifiziert und die Reaktionen besser charakterisiert werden können. Dage-

gen liefert die μ SR-Technik einfachere Spektren, was in allen Fällen eine direkte Bestimmung der kinetischen Konstanten ermöglicht. Beim ESR-Experiment ist die Lebensdauer der Radikale, welche im ms-Bereich liegt, durch die Terminationsgeschwindigkeit gegeben. Dies führt dazu, dass bei Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung von ca. 10^6s^{-1} die Isomeren im thermischen Gleichgewicht vorliegen. Dies ist bei Anwendung der μ SR-Technik nicht der Fall, da die myoniumsubstituierten Radikale eine mittlere Lebensdauer von nur $2.2 \mu\text{s}$ aufweisen. Aus der Extrapolation der Polarisationen auf den Zeitpunkt $t = 0$ ergeben sich jedoch zusätzliche wertvolle Aussagen über das Isomergleichgewicht der Edukte.

Es wurde gezeigt, dass eine Aenderung der Substitution am Radikalkohlenstoff und an dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe keinen messbaren Einfluss auf die Arrheniusparameter für die cis-trans-Isomerisierung hat. $\text{Log}(A/\text{s}^{-1})$ beträgt für alle untersuchten Reaktionen 13 ± 1 . Als Aktivierungsenergien ergaben sich für die α -carboxylsubstituierten Radikale $(46 \pm 4) \text{kJ/Mol}$, für die carbonylsubstituierten Radikale $(45 \pm 4) \text{kJ/Mol}$ und für das α -(N,N-Dimethylamido)-äthyl-radikal $(48 \pm 8) \text{kJ/Mol}$.

Polymerisation als Konkurrenzreaktion konnte aufgrund der Konzentrationsunabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten am Beispiel des α -(Aethoxycarbonyl)-2-propyl-radikals ausgeschlossen werden.

Die ermittelten Isomerisierungsbarrieren beweisen für α -carboxyl-, carbonyl- und carbamidylsubstituierten Radikale einen beträchtlichen partiellen Doppelbindungscharakter der $\dot{\text{C}}_{\alpha}$ -CO-Bin-

dung. Die Delokalisation entspricht etwa $\frac{2}{3}$ derjenigen des Allylradikals. Thermochemisch bestimmte und berechnete Stabilisierungsenergien der Radikale sind wesentlich kleiner als die Isomerisierungsbarrieren.

8. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- [1] "Muon Physics", Bde.1-3, Hrsg. V.W.Hughes und C.S.Wu, Academic Press, New York, 1975.
- [2] D.C.Walker, J.Phys.Chem. 85, 3960 (1981).
- [3] P.W.Percival, Radiochim.Acta 26, 1 (1979).
- [4] Landolt-Börnstein, "Magnetic Properties of Free Radicals", Neue Serie, Gruppe II, Bd.9b, Hrsg. H.Fischer und K.H.Hellwege, Springer, Berlin, 1977.
- [5] H.-G.Korth, H.Trill und R.Sustmann, J.Am.Chem.Soc. 103, 4483 (1981).
- [6] H.-G.Korth, P.Lommes und R.Sustmann, J.Am.Chem.Soc. 106, 663 (1984).
- [7] R.Sustmann und D.Brandes, Chem.Ber. 109, 354 (1976).
- [8] D.M.Camaioni, H.F.Walter, J.E.Jordan und D.W.Pratt, J.Am.Chem.Soc. 95, 7978 (1973).
- [9] Wu Lung-min und H.Fischer, Helv.Chim.Acta 66, 138 (1983).
- [10] R.K.Solly, D.M.Golden und S.W.Benson, Int.J.Chem. Kinet. 2, 11 (1970).
- [11] J.I.Brauman in "Frontiers of Free Radical Chemistry", Academic Press, New York, 1980.
- [12] R.K.Solly, D.M.Golden und S.W.Benson, Int.J.Chem.Kinet. 2, 381 (1970).

- [13] C.Rüchardt und H.Beckhaus, Topics in Current Chemistry, 130, 1 (1985).
- [14] P.Burkhard, E.Roduner, J.Hochmann und H.Fischer, J.Phys. Chem. 88, 773 (1984).
- [15] P.Burkhard, E.Roduner und H.Fischer, Int.J.Chem.Kinet. 17, 89 (1985).
- [16] E.Roduner, W.Strub, P.Burkhard, J.Hochmann, P.W.Percival, H.Fischer, M.Ramos und B.C.Webster, Chem.Phys. 67, 275 (1982).
- [17] W.Strub, E.Roduner und H.Fischer, Proceedings of the XXIInd Congress Ampère on Magnetic Resonance and Related Phenomena (Hrsg. K.A.Müller, R.Kind und J.Roos), Zürich, 1984.
- [18] H.Fischer, Chimia 35, 85 (1981).
- [19] E.Roduner und H.Fischer, Chem.Phys. 54, 261 (1981).
- [20] E.Roduner und B.C.Webster, J.Chem.Soc.Faraday Trans.I 79, 1939 (1983).
- [21] D.C.Walker, "Muons and Muonium Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge, 1983.
- [22] E.Roduner in "Muons and Pions in Materials Research", Hrsg. J.Chappert und R.J.Grynszpan, North Holland, Amsterdam, 1984.
- [23] E.Roduner, Hyperfine Interactions 8, 561 (1981).
- [24] E.Roduner und K.Münger, Proc. of the Yamada Conf. VII, Muon Spin Rotation, Shimoda 1983, Hyperfine Interactions 17, 793 (1984).

- [25] L.Melander und W.H.Saunders, "Reaction Rates of Isotopic Molecules", Wiley, New York, 1980.
- [26] R.I.Grynspan in "Muons and Pions in Materials Research", Hrsg. J.Chappert und R.I.Grynspan, North Holland, Amsterdam, 1984.
- [27] A.Hill, G.Allen, G.Stirling und M.C.R.Symons, J.Chem. Soc. Faraday Trans I 78, 2959 (1982).
- [28] S.F.J.Cox, A.Hill und R.de Renzi, J.Chem.Soc. Faraday Trans I 79, 2975 (1982).
- [29] K.J.Rüegg, Dissertation, Universität Zürich, 1981.
- [30] R.Bracewell, "The Fourier Transform and its Applications", Mc Graw Hill, New York, 1965.
- [31] J.W.Cooley und J.W.Tukey, Math.Comput. 19, 501 (1965).
- [32] H.Fischer, Proc. of the Yamada Conf.VII, Muon Spin Rotation, Shimoda 1983, Hyperfine Interactions 17, 751 (1984).
- [33] E.Roduner, G.A.Brinkmann und P.F.Louwrier, Chem.Phys. 73, 117 (1982).
- [34] H.Fischer in "Free Radicals", Bd.2, Hrsg. J.K.Kochi, Wiley, New York, 1973.
- [35] A.Carrington und A.D.Mc Lachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", Harper & Row, New York, 1967.
- [36] J.Heinzer, Molec.Phys. 22, 167 (1971).
- [37] R.O.Kühne, T.Schaffhauser, A.Wokaun und R.R.Ernst, J.Magn.Resonance 35, 39 (1979).

- [38] P.Burkhard, Dissertation, Universität Zürich, 1984.
- [39] E.Roduner, Dissertation, Universität Zürich, 1979.
- [40] F.James und M.Roos, Comp.Phys.Comm. 10, 343 (1975).
- [41] J.A.Nelder und R.Mead, Comput.J. 7, 308 (1965).
- [42] R.Fletcher, Comput.J. 13, 317 (1970).
- [43] P.R.Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", Mc Graw Hill, New York, 1969.
- [44] J.M.Stadlbauer, B.W.Ng, D.C.Walker, Y.C.Jean und Y.Ito, Can.J.Chem. 59, 3261 (1981).
- [45] H.Paul und H.Fischer, Helv.Chim.Acta 56, 1575 (1973).
- [46] H.Paul, Dissertation, Universität Zürich, 1973.
- [47] H.Itzel und H.Fischer, Helv.Chim.Acta 59, 880 (1976).
- [48] C.Corvaja, H.Fischer und G.Giacometti, Z.Phys.Chem. 45, 1 (1965).
- [49] J.A.Pople, D.L.Beveridge und P.A.Dobosch, J.Chem.Phys. 47, 2026 (1967).
- [50] J.A.Pople und D.L.Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw Hill, New York, 1970.
- [51] R.C.Bingham, M.J.S.Dewar und D.H.Lo, J.Am.Chem.Soc. 97, 1294 (1975).
- [52] M.J.S.Dewar und S.Olivella, J.Chem.Soc. Faraday Trans.II 75, 829 (1979).
- [53] M.J.S.Dewar und S.Olivella, J.Am.Chem.Soc. 101, 4958 (1979).

- [54] R.C.Bingham, M.J.S.Dewar und D.Lo, J.Am.Chem.Soc. 97, 1285 (1975).
- [55] P.Bischof, J.Am.Chem.Soc. 98, 6844 (1976).
- [56] P.Bischof, Helv.Chim.Acta 63, 1434 (1980).
- [57] M.J.S.Dewar und W.Thiel, J.Am.Chem.Soc. 99, 4899 (1977).
- [58] O.Gropen und H.M.Seip, Chem.Phys.Letters 11, 445 (1971).
- [59] T.H.Dunning und N.W.Winter, J.Chem.Phys. 63, 1847(1975).
- [60] W.O.George, D.V.Hassid und W.F.Maddams, J.Chem.Soc.Perkin II, 400 (1972).
- [61] A.J.Bowles, W.O.George und D.B.Cunliffe-Jones, J.Chem.Soc.(B), 1070 (1970).
- [62] G.I.L.Jones und N.L.Owen, J.Mol.Structure 18, 1 (1973).
- [63] A.J.Bowles, W.O.George und W.F.Maddams, J.Chem.Soc.(B), 810 (1969).
- [64] J.R.Durig und T.S.Little, J.Chem.Phys. 75, 3660 (1981).
- [65] I.Nairo, A.Kinoshita und T.Yonemitsu, Bull.Chem.Soc.Jpn. 49, 339 (1976).
- [66] H.Dodziuk, J.Mol.Structure 20, 363 (1974).
- [67] C.Kruk und K.Spaargaren, Spectrochim.Acta 27A, 77 (1971).
- [68] R.F.Hobson und L.W.Reeves, J.Magn.Resonance 10, 243 (1973).
- [69] J.Ronayne, M.V.Sargent und D.H.Williams, J.Am.Chem.Soc. 88, 5288 (1966).

- [70] T.Liljefors und N.L.Allinger, J.Am.Chem.Soc. 98, 3745 (1976).
- [71] W.H.Rodebush, J.Am.Chem.Soc. 45, 606 (1923).
- [72] H.Eyring und M.Polanyi, Z.physik.Chem. B12, 279 (1931).
- [73] V.K.La Mer, J.Chem.Phys. 1, 189 (1933).
- [74] D.M.Golden und S.W.Benson, Chem.Rev. 69, 125 (1969).
- [75] G.Leroy in "Advances in Quantum Chemistry", Bd.17, Academic Press, New York, 1985.
G.Leroy in "NATO ASI Series C", " Substituent Effects in Radical Chemistry", Hrsg. H.G.Viehe, Z.Janousek und R.Merényi, D.Reidel Publ. Co, Dordrecht, Holland, 1986.
- [76] G.Golde, K.Möbius und W.Kaminski, Z.Naturforsch, Teil A 24, 1214 (1968).
- [77] G.Braunton, H.C.Mc Bay und K.U.Ingold, J.Am.Chem.Soc. 99, 4447 (1977).
- [78] M.S.Matheson, E.E.Auer, E.B.Bevilacqua und E.J.Hart, J.Am.Chem.Soc. 73, 5395 (1951).
- [79] R.Korus und F.O'Driscoll in "Polymerhandbook", 2nd Ed., Hrsg. J.Brandrup und C.H.Immergut, Wiley, New York, 1975.
- [80] T.Carmichael und H.Paul, Chem.Phys.Letters 67, 519 (1979).
- [81] D.M.Bartels, R.G.Lawler und A.D.Trifunac, J.Chem.Phys. 83(6), 2686 (1985).
- [82] J.E.Wertz und J.R.Bolton, "Electron Spin Resonance", Mc Graw Hill, New York, 1972.

LEBENS LAUF

Walter Strub
von Läufelfingen BL
geboren am 1. Januar 1951 in Aarau
ledig

Schulen und Studium:

1958 - 1963 Primarschule in Buchs AG
1963 - 1967 Bezirksschule und
1967 - 1970 Kantonsschule (Realabteilung) in Aarau
1970 Abschluss mit Maturitätszeugnis Typus C
1970 - 1975 Studium der Chemie an der ETHZ
1975 Wechsel an die Philosophische Fakultät II der
Universität Zürich mit Hauptfach Chemie

1980 Diplom in physikalischer Chemie

1980 - 1986 Anstellung als Assistent am Physikalisch-
Chemischen Institut der Universität Zürich
und Dissertation unter Anleitung von
Prof.Dr.H.Fischer

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen, Uebungen
und Praktika

an der Universität Zürich bei den Professoren, Dozenten und
Lehrbeauftragten:

Arndt, Dreiding, Dubler, Eugster, Fischer, Grauer, Günter,
Heimgartner, Heinzelmann, Hesse, Labhart, Lendi, de Lorenzo,
Ludwig, Oswald, Paul, Salzer, Schmid, Spalinger, Viscontini
und Wagnière

und an der ETHZ bei den Professoren:

Arigoni, Bauder, Ernst, Eschenmoser, Günthard, Ibl, Jeger,
Kneubühl, Magyar, Meier K., Meier W.M., Pino, Primas, Richarz,
Rys, Schneider, Simon, Stambach, Wild und Zollinger

